ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 NOVEMBRE 1938.

PRÉSIDENCE DE M. AIMÉ COTTON.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

GÉOLOGIE APPLIQUÉE A L'ARCHÉOLOGIE. — *Le problème de l'ancien port de Tyr, étudié à la lumière de la pétrographie.* Note de M. **Lucien Cayeux.**

On sait que la photographie en avion, perfectionnée et mise au point par le R. P. Poidebard, est devenue une source d'informations des plus précieuses pour l'archéologie, sans parler de l'histoire.

Après en avoir administré la preuve en suivant « la trace de Rome dans le désert de Syrie » ([1]), le R. P. Poidebard s'est attaqué à la question très controversée de l'ancien port de Tyr. Une exploration méthodique de la rade, en avion, conjuguée avec une étude par scaphandrier, puis complétée par une analyse pétrographique des matériaux prélevés au cours des plongées, a fourni les éléments d'une solution qui me paraît bien être l'expression de la vérité.

De nombreuses photographies prises, soit d'avion, soit de la surface de la mer par cuve à fond de verre, soit du fond par boîtier étanche, ont fait apparaître des combinaisons de blocs, inexplicables dans l'hypothèse d'un dépôt naturel.

L'enquête menée par le scaphandrier, qui a procédé à un examen détaillé des blocs, et pris un grand nombre de photographies, sous le contrôle incessant du R. P. Poidebard, a montré que les blocs en question

([1]) A. Poidebard, *La trace de Rome dans le désert de Syrie. Le limes de Trajan à la conquête arabe. Recherches aériennes*, 1925-1932. Texte, 213 pages. Atlas, CLXI pl., Paris, 1934.

sont équarris, de dimensions constantes pour un amas donné, et combinés en assises régulières, avec des points équidistants et alternants. Et le R. P. Poidebard d'interpréter le tout comme des constructions, édifiées par les Anciens sous la mer, à une profondeur moyenne de 8 à 12^{m}.

Afin de ne négliger aucun élément d'appréciation, le R. P. Poidebard a fait prélever un grand nombre d'échantillons respectivement tirés des blocs en cause, des fonds sous-marins, aux points où gisent lesdits blocs, et des récifs de la rade.

L'étude que j'en ai faite démontre, en toute clarté, que les roches analysées répondent à trois entités foncièrement distinctes :

1° Les blocs sont tous constitués par des poudingues solidement agrégés, à base de petits galets de silex, profondément altérés et se détachant en gris blanc.

2° La roche extraite des *fonds plats*, à proximité des blocs, est un calcaire cristallin, à pâte fine, et très dur.

3° Quant aux récifs, tous se résolvent en une roche très banale sur les côtes de la Méditerranée orientale, où elle est connue sous le nom de *poros*. On désigne de la sorte un ancien sable calcaire très grossier, pétri de restes d'Algues calcaires, parmi lesquelles domine de beaucoup le *G. Amphiroa*.

De la nature de ces roches on peut tirer les deux conclusions suivantes :

1° Les blocs sont invariablement constitués par une roche très particulière, toute différente de celles qui forment les récifs et le fond de la mer autour des blocs. Bref, par tous ses caractères, cette roche se révèle absolument étrangère au milieu où sont accumulés les blocs et, d'une façon générale, aux dépôts de la rade. Pour la trouver en place, il faut la chercher sur la côte, où elle a été repérée en deux points.

2° On peut ajouter qu'un dépôt, engendré par le poudingue en question, ne saurait se prêter, de lui-même, à la formation de blocs très réguliers, pour ainsi dire calibrés, appareillés comme ils le sont, et à la genèse de points verticaux, équidistants et alternants d'une assise à l'autre.

Pour tout dire, l'analyse des matériaux prélevés plaide, d'un bout à l'autre, en faveur du caractère artificiel des constructions mises en évidence par le R. P. Poidebard. En d'autres termes, on peut tenir pour certain que c'est l'homme qui a présidé au façonnement et à la mise en place des blocs.

Reste à savoir si les appareils construits avec les blocs de poudingue l'ont été sous la mer, ainsi que l'admet le R. P. Poidebard. L'idée d'un

affaissement submergeant des ouvrages édifiés à l'air libre est à rejeter délibérément, car les *fonds plats*, reconnus au pied des amas de blocs, sont constitués par des calcaires cristallins, c'est-à-dire par une formation de grande cohérence qui, à l'opposé des fonds sableux, est inapte aux tassements de grande amplitude. Et nous allons apprendre qu'il est non moins interdit d'invoquer un changement de niveau de la mer pour expliquer l'immersion des blocs. Aussi j'estime avec le R. P. Poidebard qu'on est là en présence de constructions originellement sous-marines.

A ce sujet, je crois devoir rappeler très brièvement deux observations que j'ai relevées, en 1906 et 1908, dans le Port-Sacré de Délos au centre des Cyclades. Il existe, à Délos, deux types d'édifices certainement construits sous l'eau :

1° L'observateur qui arrive dans le Port-Sacré, en venant de Mykonos, laisse à sa gauche des constructions rasées au niveau de l'eau. Édifiées sur le bord d'une côte granitique très stable, leur submersion ne peut être la conséquence d'un affaissement local. D'autre part l'hypothèse, souvent faite, d'un changement de niveau de la Méditerranée depuis l'antiquité, est contredite par des faits extrêmement décisifs observés à Délos. Ces faits sont tels qu'il est hors de doute que le niveau de la Méditerranée est resté sensiblement fixe au cours des temps historiques ([2]). En conséquence, les constructions en question sont immergées parce qu'elles ont été édifiées sous l'eau. Par leur façon d'être, elles fournissent d'ailleurs des arguments en faveur de cet enseignement.

2° Le Port-Sacré de Délos est protégé contre les vents du Nord par un môle, qui nous offre un autre exemple d'édifice sous-marin. Loin de constituer un prolongement naturel de la côte, comme on l'a dit, l'appareil se décompose en blocs de granite, susceptibles de peser jusqu'à 10 et 12 tonnes, non façonnés, empruntés à la côte voisine, et transportés dans un chenal, mesurant jusqu'à 10^{m} de profondeur. Il n'est pas superflu d'ajouter que l'édifice n'est nullement comparable aux enrochements comparés de blocs, jetés pêle-mêle dans la mer. La technique mise en œuvre pour empiler les blocs suppose l'emploi d'appareils de levage, puissants et mobiles et une mise en place dirigée et non faite au hasard.

Ces deux exemples, que je tiens pour très démonstratifs, nous enseignent

---

([2]) L. Cayeux, *Fixité du niveau de la Méditerranée à l'époque historique* (*Ann. Géogr.*, **16**, 1907, p. 97-116); *Les déplacements de la mer à l'époque historique* (*Rev. Sc.*, **52**, 1914, p. 577-586).

que les anciens savaient construire sous l'eau, en quoi ils apportent un témoignage utile en faveur de la conclusion formulée par le R. P. Poidebard. A mon sens, le problème de l'ancien port de Tyr est maintenant résolu.

BOTANIQUE ET AGRONOMIE COLONIALE. — *Amélioration de la production et de la qualité des cafés des colonies françaises.* Note de M. **Auguste Chevalier.**

Nous avons montré [1] qu'il existait en Afrique tropicale, vivant dans les parties basses, entre 0^m et 600^m d'altitude, plusieurs espèces et de nombreuses races de Caféiers, découverts depuis 30 à 50 ans, entrés en plantation depuis 20 à 30 ans seulement, et dont la culture est en train de prendre une grande extension dans nos colonies d'Afrique tropicale et à Madagascar. Les cafés produits sont entrés en concurrence sur nos marchés, grâce à un régime protecteur, avec le café *arabica* qui nous vient pour une très grande part de l'étranger. Nous avons dit que certains de ces cafés nouveaux étaient déjà recherchés par des consommateurs et nous prévoyons une époque prochaine où ils pourront suffire à notre consommation, sans être nécessairement mélangés à du café produit par l'espèce *Coffea arabica*. Pour cela il importe de réaliser au plus tôt un certain nombre d'améliorations dans la culture de ces Caféiers et dans la préparation des cafés verts et torréfiés qu'ils fournissent.

On devra dans chaque colonie caféière isoler quelques formes stables (2 ou 3 par colonie au plus) qui présentent des qualités :

a. au point de vue cultural : 1° rendements aussi élevés que possible; 2° grande résistance aux maladies; 3° bien adaptés au sol, au climat et à l'humidité, une race adaptée à un secteur ne convenant pas toujours dans un autre secteur de la même colonie.

b. au point de vue marchand : le café produit par chaque race et par chaque terroir doit, autant que possible, à l'état vert et à l'état torréfié, répondre au goût du consommateur, bien que ce goût puisse se modifier ainsi que cela est déjà arrivé pour les crûs des vins.

Pour obtenir des rendements aussi élevés que possible et dans les conditions les moins onéreuses, il existe toute une technique agricole à mettre

---

[1] *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 653.

au point, variable pour chaque espèce et pour chaque secteur climatique. On doit rechercher des arbres d'ombrage de la famille des Légumineuses, adaptés au climat. Dans chaque plantation il importe de prendre des mesures efficaces contre le lessivage du sol et l'érosion : cela est d'une importance capitale pour l'hygiène des Caféiers. Dans les terrains en pente, il faut établir des terrasses bordées de murettes en terre et là où le sol est plan creuser des sillons de 50^{cm} de profondeur dans le sens des lignes pour y enfouir tous les détritus végétaux. Dans l'intervalle des Caféiers, il est bon que le sol soit recouvert d'une Légumineuse herbacée que l'on enfouit périodiquement.

Un jour prochain on sera probablement amené à greffer, ou bouturer tous les Caféiers : ils fourniront ainsi des arbres d'élite uniformes, donnant des fruits mûrissant en même temps avec des fèves de même dimension et ayant des caractères identiques à ceux de l'arbre-mère. Toutefois la majorité des clones de Caféiers étant mieux adaptés à la fécondation croisée qu'à l'autofécondation, il faudra associer dans une même plantation deux ou plusieurs clones donnant de bons rendements lorsqu'ils se fécondent entre eux.

On voit combien sont complexes les problèmes biologiques qui se posent pour l'amélioration de la culture des Caféiers.

La préparation du café marchand demande tout autant de soins. Il est bien certain que diverses mesures peuvent déjà améliorer beaucoup la qualité de nos cafés coloniaux. Le Caféier, quelle que soit l'espèce ou la variété, réclame des soins culturaux. Il faut donner à chaque sorte les sols, le climat, l'ombrage, les plantes de couverture qui conviennent, lutter efficacement contre les insectes nuisibles et les maladies cryptogamiques s'il en survient sur la plantation. On peut affirmer que si le Caféier est malade ou vit dans de mauvaises conditions physiologiques, la qualité du café est diminuée, sa saveur, quand il est préparé à la tasse, est moins bonne. Il importe aussi de cueillir les fruits des Caféiers cultivés à parfaite mâturité, quand les cerises sont bien rouges, quand la pulpe du mésocarpe est molle et sucrée. Ne pas attendre que les cerises soient desséchées et noires sur l'arbuste, ne pas cueillir non plus quand elles sont vertes ou d'un rouge-brun verdâtre. C'est cependant ce que l'on fait souvent pour éviter les frais de main-d'œuvre : on cueille tous les fruits en même temps, les fruits trop avancés et ceux qui ne sont pas encore mûrs pour ne pas avoir à faire la cueillette en plusieurs fois. Ce procédé est détestable. Tant que l'on n'aura pas obtenu par la sélection ou par la greffe des Caféiers dont tous les fruits mûrissent en même temps, il sera nécessaire d'échelonner la cueillette. Enfin il ne faut pas cueillir sous la pluie ou le matin à la rosée, afin que les levures qui vivent à la surface des fruits mûrs ne soient point balayées. Les cerises sitôt cueillies seront traitées.

Le traitement rapide et la préparation bien conduite du grain de café à

la plantation sont d'une importance capitale pour obtenir une bonne qualité de café.

Le dépulpage, la fermentation (si le café est préparé par la méthode humide), le lavage, le séchage des grains en parche devront être effectués aussi rapidement que possible et avec des moyens appropriés pour chaque espèce ou variété et pour chaque secteur climatique. La fermentation dans la préparation du café par voie humide n'est pas toujours nécessaire; elle a pour but de permettre un lavage des grains en parche de manière à amener par le travail de deux diastases la pectosinase et la pectase (A. Perrier) de la pulpe des fruits mûrs et par l'action de certaines levures et moisissures la décomposition des matières pectiques, de manière à ne laisser subsister après lavage que la couche scléreuse bien nette de la coque entourant la graine. Pour certaines sortes, cette pulpe est très adhérente et elle empêche le séchage de se faire dans de bonnes conditions. Pour les Caféiers du groupe *liberica-Dewevrei-excelsa* la fermentation semble nécessaire, mais il se développe de mauvaises odeurs pendant le séchage si celui-ci n'est pas rapide; pour les Caféiers du groupe *canephora-robusta* le lavage énergique aussitôt après dépulpage suffit. On peut du reste abréger la fermentation en lavant les grains avec une lessive renfermant 2 à 3 pour 1000 de carbonate de soude. Des grains d'*excelsa* préparés à Bangui par ce procédé ont obtenu une haute cote au classement des cafés qui s'est fait récemment au Musée permanent des Colonies. Le lavage et le séchage bien conduits donnent des grains de belle coloration; or celle-ci a une grande importance pour le consommateur qui achète des cafés verts. Aussi doit-on chercher à obtenir par la préparation (et cela est possible pour l'*excelsa* comme pour le *robusta*), des graines de coloration franche, gris jaunâtre ou gris verdâtre ou de couleur paille rappelant par l'aspect extérieur les meilleures sortes d'*arabica*.

On a dit que l'arôme serait plus fin, mais l'aspect moins beau dans le café *arabica* préparé par la méthode sèche que s'il est préparé par la méthode humide. On ajoute aussi qu'il n'y aurait pas d'arôme à ménager dans les sortes autres que l'*arabica*, et l'on doit chercher au contraire à obtenir un goût aussi neutre que possible. Telle n'est pas notre opinion. Les cafés nouveaux africains (au moins certaines variétés), si l'on sait les préparer, les laisser vieillir le temps qu'il faut et leur faire subir une torréfaction appropriée, sont aussi capables que l'*arabica* de développer de l'arôme. Il faut naturellement éliminer par un triage mécanique (ou à la main chez les indigènes), tout ce qui déprécie la valeur marchande du café : grains noirs,

grains brisés, grains trop petits ou trop gros, déchets de parches etc. On doit donc être amené à livrer au commerce plusieurs grades de café colonial ayant chacun une grande homogénéité de grosseur, d'aspect et de qualité. Les cafés non triés ne devraient jamais être mis en vente. Pour chaque colonie, il faudrait obtenir rapidement des qualités homogènes que l'on pourrait du reste améliorer progressivement. Enfin il faudrait moderniser les méthodes d'appréciation du café en France. Il est invraisemblable que les experts et dégustateurs ne fassent même pas intervenir dans leur appréciation la teneur en caféine.

La carburation du grain devrait être mise au point scientifiquement pour chaque sorte afin de substituer aux méthodes empiriques d'appréciation des cafés des procédés rationnels. Il est nécessaire d'adopter la technique de la torréfaction à toutes les variétés nouvelles désormais importées sur nos marchés.

Le goût des cafés ne tient pas, le plus souvent, à la plante productrice ni à la nature du sol du terroir qui les ont produits. Il peut être grandement influencé par les soins donnés à la plantation, ainsi que par le climat qui influence la maturation, la fermentation, la dessiccation; mais on peut remédier à toutes les conditions adverses par une organisation scientifique de la production.

Les stations expérimentales coloniales doivent s'atteler, avec des méthodes précises et de l'esprit de suite, à l'étude de ces problèmes. Les recherches qu'elles effectuent ne doivent pas être laissées aux initiatives de fonctionnaires coloniaux qui ne passent que peu de temps au même poste, mais elles devraient être dirigées et surveillées par un comité de quelques spécialistes attachés à un laboratoire métropolitain, suivant les travaux qui s'effectuent dans les autres pays et allant périodiquement contrôler les résultats obtenus par nos stations agricoles coloniales.

M. **Emile Borel** s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur de faire hommage à l'Académie, au nom de notre Confrère M. Vito Volterra, d'un Ouvrage intitulé *Conférences sur quelques questions de mécanique et de physique mathématique*, fascicule I, *Rotation des corps dans lesquels existent des mouvements internes*.

Cet Ouvrage, dont la rédaction est due à M. P. Costabel, reproduit des Leçons professées par M. Vito Volterra à Rome, à Madrid et à Paris, consacrées à l'influence exercée sur la rotation libre ou forcée d'un corps

solide par des mouvements internes qui n'altèrent ni la forme du corps ni la distribution des masses. A la fin du fascicule, on trouvera une application aux lois de la rotation de la Terre.

Deux autres fascicules feront suite à celui-ci.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un Membre de la Section d'Anatomie et Zoologie en remplacement de M. *F. Mesnil* décédé.

Le nombre des votants étant 59, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombres de suffrages.	
	1er tour.	2e tour.
M. Paul Wintrebert	26	34
M. Raoul Anthony	21	23
M. Étienne Rabaud	11	2
M. Christian Champy	1	

M. **Paul Wintrebert**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

CORRESPONDANCE.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les invariants de prolongement des fonctions analytiques régulières à l'infini.* Note [1] de M. **Georges Calugaréano.**

1. Appelons fonction régulière à l'infini une fonction analytique dont les singularités sont toutes intérieures à un cercle Γ à distance finie. Toute

---

[1] Séance du 2 novembre 1938.

fonction analytique peut être transformée en une fonction régulière à l'infini, en effectuant une inversion sur la variable z, le pôle de cette inversion étant point régulier sur tous les feuillets de la surface de Riemann de la fonction. Le cas où un tel point n'existe pas doit être considéré comme un cas d'exception, d'ailleurs possible.

Dès lors, u étant le centre de Γ, on aura à son extérieur

$$f(z)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda_n(u)}{(z-u)^n}.$$

Le développement de Laurent est ici l'analogue de celui de Taylor, et il est avantageux, de plusieurs points de vue, de poursuivre cette analogie. Le choix de u étant arbitraire dans le plan [car à chaque u il correspond un cercle $\Gamma(u)$ contenant à son intérieur tout l'ensemble singulier de la fonction], il correspond une infinité d'*éléments de Laurent* (ou éléments L) à une telle fonction. Cette représentation diffère de celle de Weierstrass par sa simplicité. En effet, à tout point u, il correspond un élément L convergent à l'extérieur d'un cercle de rayon fini, que u soit régulier ou singulier pour $f(z)$; les coefficients de Laurent $\lambda_n(u)$ relatifs à des points u différents sont liés par des relations simples. En effet

$$\lambda_n(u)=\frac{1}{2\pi i}\int_{\Gamma(u)}(z-u)^{n-1}f(z)\,dz,$$

qui donne de suite, en appliquant la formule du binome,

$$(1)\qquad \lambda_n(u+h)=\lambda_n(u)-C_{n-1}^1\lambda_{n-1}(u)h+\ldots+(-1)^pC_{n-1}^p\lambda_{n-p}(u)h^p+\ldots+(-1)^{n-1}\lambda_1(u)h^{n-1}.$$

2. On a en particulier $\lambda_0(u+h)=\lambda_0(u)$ et $\lambda_1(u+h)=\lambda_1(u)$ quel que soit h, ce qui montre que ces expressions sont des invariants de prolongement de $f(z)$, au sens de notre précédente Note [2]. On voit que $\lambda_n(u)$ est un polynome de degré $n-1$ en u, lié intrinsèquement à $f(z)$. Nous entendons par cela que si l'on remplace $f(z)$ par $f(z+a)$, ce qui impose à l'ensemble singulier une translation égale à $-a$, les coefficients de Laurent de $f(z+a)$ seront donnés par $\lambda_n(u+a)$. Pour avoir une infinité d'invariants de prolongement attachés à $f(z)$, et caractérisant cette fonction à une translation près, il suffit d'écrire les invariants de ces polynomes $\lambda_n(u)$.

---

[2] Voir notre Note des *Comptes rendus*, **205**, 1937, p. 512.

Or, $P(z)$ étant un polynome de degré n, on voit que

$$A_p^{(n)} = P^{(n)}P^{(n-2p)} - P^{(n-1)}P^{(n-2p+1)} + \ldots + (-1)^k P^{(n-k)}P^{(n-2p+k)} + \ldots + \frac{1}{2}(-1)^p [P^{(n-p)}]^2,$$

est un invariant, car $d/dz\, A_p^{(n)} \equiv 0$. De plus, en posant

$$L_p^{(n)} = \int A_p^{(n)}(z)\, dz, \qquad B_p^{(n)} = P^{(n-1)} A_p^{(n)} - P^{(n)} L_p^{(n)},$$

on a également $d/dz\, B_p^{(n)} \equiv 0$ (l'intégration s'effectue facilement dans $L_p^{(n)}$); donc $A_p^{(n)}$ fournit une suite d'invariants quadratiques (par rapport aux coefficients du polynome), tandis que $B_p^{(n)}$ donne une suite d'invariants cubiques. En y ajoutant $P^{(n)}$ on a ainsi n invariants de translation (ou de prolongement) attachés à tout polynome de degré n. En appliquant ceci aux polynomes $\lambda_n(u)$ on est conduit aux invariants quadratiques

$$2 I_n = \sum_{p=0}^{n} (-1)^p C_n^p \lambda_{n-p+1} \lambda_{p+1}$$

valables pour n pair, et aux invariants cubiques

$$2k I_{2k-1} = \sum_{p=1}^{2k} (-1)^p C_{2k}^p \lambda_{2k-p+1} (\lambda_1\lambda_p + \lambda_2\lambda_{p-1} + \ldots + \lambda_p\lambda_1).$$

On voit sans peine que la suite I_n ($n = 2, 3, \ldots$) étant donnée, en même temps que λ_0 et λ_1, tous les λ_n sont déterminés, sauf λ_2 qui reste arbitraire. Ceci correspond à une translation arbitraire que l'on peut effectuer sur z. Ces invariants de prolongement sont valables pour toute fonction régulière à l'infini. Afin d'obtenir leur expression à l'aide des coefficients a_n de Taylor il reste à étudier les relations entre les λ_n et les a_n. Or, $a_n(v)$ étant les coefficients d'un élément de Taylor centré sur v, on trouve, pour v extérieur à Γ,

$$a_n(v) = \frac{1}{(u-v)^n} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p C_{n+p-1}^{p-1} \frac{\lambda_p(u)}{(u-v)^p} \qquad \text{pour, } n > 0,$$

et

$$a_0(v) = \lambda_0(u) + \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \frac{\lambda_p(u)}{(u-v)^p}.$$

Nous avons résolu ce système linéaire à une infinité d'inconnues λ_p, par

la méthode de Kötteritsch, en obtenant ainsi

$$\lambda_n(u) = -(u-v)^{n+1}[\Delta^{n-1}_{u-v} a_1(v) - C^1_{n+1} \Delta^n_{u-v} a_1(v) + \ldots + (-1)^k C^k_{n+k} \Delta^{n+k-1}_{u-v} a_1(v) + \ldots]$$

$$\lambda_0(u) = \lim_{k \to \infty} \Delta^k_{u-v} a_0(v),$$

en posant

$$\Delta^k_x a_m = a_m - C^1_k a_{m+1} x + \ldots + (-1)^s C^s_k a_{m+s} x^s + \ldots + (-1)^k a_{m+k} x^k.$$

Ces limites existent pour $|v - u| > 2\rho$, ρ étant le rayon de Γ, donc

$$\rho = \overline{\lim} \sqrt[n]{|\lambda_n(u)|}.$$

En substituant dans les I_n, on a l'expression des invariants de prolongement en fonction des a_n, qui seront, eux aussi, linéaires, quadratiques ou cubiques. Les considérations du n° 1 permettent de retrouver très simplement un critère de singularité de M. Pringsheim et un théorème de M. Mandelbrojt, en raisonnant sur les éléments de Laurent au lieu d'employer la transformation d'Euler.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Courbes d'égal module des fonctions entières* (1). Note de M. **Lucien Hibbert**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $f(z)$ une fonction déduite d'une fonction entière en ramenant en A, à distance finie, le point essentiel. Posons $R = |f(z)|$; $V = \arg f(z)$. Les courbes d'égal module sont les courbes $R = \text{const}$.

Points j. — Ce sont les zéros de $f'(z)$ distincts de A; si j est zéro d'ordre $(q-1)$, il y a $2q$ branches distinctes de R_j, passant au point j et y formant une étoile régulière.

Branches d'accès et branches d'éloignement de R_j. — En j, pour un observateur se déplaçant sur $R = R_j$, dans le sens de V croissant, il y a q branches d'accès et q branches d'éloignement. Chaque branche d'accès est encadrée par deux branches d'éloignement et réciproquement. A la gauche de l'observateur mobile, on a $R < R_j$; à sa droite, $R > R_j$.

Cassure en j. — L'observateur, arrivé en j, passera sur l'une des deux branches d'éloignement qui encadrent la branche d'accès. Il y a en j cassure du chemin suivi.

---

(1) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1121; Lucien Hibbert, *Thèse*, Chap. I, p. 4; Chap. IV, p. 63. Paris, 1938.

Parcours positif; parcours négatif. — Le parcours dans le sens V croissant est dit positif; dans le sens V décroissant, il est dit négatif.

Parcours positif à droite ou à gauche. — Le parcours positif est à droite, si en chaque point j, on prend la branche d'éloignement à droite; à gauche, pour la branche d'éloignement à gauche. Le parcours à droite conserve la continuité des courbes $R > R_j$; celui à gauche, la continuité des courbes $R < R_j$. Le parcours négatif se fait aussi à droite ou à gauche.

THÉORÈME I. — *Toute la branche de* R *parcourue dans le sens positif à droite où à gauche revient au point de départ ou aboutit en* A.

THÉORÈME II. — *Toute branche de* R *qui, parcourue positivement à droite (gauche), conduit en* A, *conduit également en* A, *parcourue négativement à gauche (droite).*

Boucles fermées R. — Une branche de R, qui dans les deux sens conduit en A, forme une boucle fermée. *Une fonction $f(z)$, qui en présente une, en présente une infinité non dénombrable.*

Les fonctions $f(z)$ qui ne présentent aucune boucle fermée en A, dérivent des fonctions entières de M. Valiron, pour lesquelles l'infini est la seule valeur asymptotique. Toute branche de R, suivie dans le sens positif ou négatif, revient au point de départ; V croît ou décroît d'un multiple de 2π.

Zones d'enclave R. — A partir de j, la branche d'éloignement à droite, parcourue positivement à droite, conduit en A; il en est de même de la branche à gauche parcourue positivement à gauche. L'ensemble des deux branches délimite une zone d'enclave R.

Soit $R = R_1$, l'élément de R qui forme la boucle parcourue positivement à droite: dans le domaine délimité, nous supposons $R > R_1$. Il y a dans la boucle, une infinité non dénombrable de boucles fermées pour lesquelles R varie en croissant et emboîtées les unes dans les autres.

Du faisceau considéré enlevons les courbes $R = R_2$, qui passent par des points j, ces courbes sont en infinité dénombrable au plus.

Le faisceau primitif se subdivise en un certain nombre de faisceaux sans points j.

Ces nouveaux faisceaux ne sont pas nécessairement compacts. Une branche de courbe $R = R_3$, de l'un de ces faisceaux parcourue positivement, conduit en A, mais elle n'est pas nécessairement la limite des courbes R du faisceau, quand on fait tendre R vers R_3 par les valeurs plus grandes ou plus petites que R_3.

Cassures en A. — La courbe R_3 peut aboutir en A et *y* retourner une infinité dénombrable de fois au plus en décrivant des boucles fermées. Il y a cassure de R_3 en A.

Zones d'enclave en A. — Ce sont les domaines limités par les boucles fermées décrites par R_3, en infinité dénombrable au plus.

Enlevons les courbes R_3, les faisceaux restants sont compacts et sans zones d'enclave.

Soit f_k un de ces faisceaux limités à une courbe V_k. A l'intérieur du faisceau, $f(z)$ est holomorphe ainsi que sur le contour; sauf peut-être en A. En appliquant un théorème de M. Lindelöf ([2]), $f(z)$, si elle tendait vers une valeur déterminée en A sur une courbe R de f_k, elle tendrait vers la même valeur sur toutes les R de f_k, ce qui est impossible. *Donc, sur les courbes* R *du faisceau* f_k, V *croît ou décroît d'une infinité de fois* 2π.

Théorème III. — *Les courbes* R *des fonctions entières sont toutes complètes.*

MOTEURS A EXPLOSIONS. — *Calcul de la température de combustion moyenne théorique et de la pression correspondante.* Note de M. **Lucien Reingold**, présentée par M. Aimé Cotton.

Lors de la combustion déflagrante, dans un moteur à explosions, la température, au sein de la masse gazeuse, est variable en chaque point de celle-ci. Le calcul de la température de combustion doit donc permettre de déterminer la moyenne des températures possibles, dans les conditions de combustion réalisables correspondant aux conditions de fonctionnement du moteur étudié. Nous avons donc été amené à définir et à calculer une *température moyenne théorique instantanée* de combustion, pour un moteur fonctionnant en régime normal — combustion en phase homogène.

I. Données et notations. — La combustion dépend des facteurs suivants :

A. *Le combustible utilisé* caractérisé par : 1° le titre en volume a de l'ensemble $CO^2 + H^2O$ dans les gaz brûlés du mélange théorique en combustion fictive parfaite; 2° la quantité d'énergie thermique totale fournie; 3° le facteur de contraction λ dû à la combustion du mélange étudié.

B. *Les caractéristiques du moteur :* 1° son taux de compression volumétrique n; 2° sa pression de remplissage p; 3° sa vitesse de rotation et son avance.

([2]) Ernst Lindelöf, *Sur un principe général d'analyse* (*Act. Soc. Fennicae,* 46, 1917, n° 4, p. 5).

C. *Les conditions de la combustion :* 1° la richesse du mélange k; 2° la fraction θ_A d'air utilisé; 3° la fraction θ_C de combustible efficace.

II. Calcul d'une température de combustion a volume constant. — Les données permettent de calculer :

a. La température de combustion fictive T_F (donnée secondaire);

b. La température de combustion réelle T_C, calculée à partir de la précédente, au moyen de l'équation énergétique donnant ΔT (¹) chute de température due à l'énergie absorbée par les dissociations qui entrent en jeu et au moyen également des équations d'équilibre correspondantes. Ces calculs s'effectuent, par rapport à la combustion théorique parfaite, pour les conditions de combustion considérées, par l'intermédiaire d'un facteur correctif de concentration μ (²), dont T_F et T_C sont fonctions, et dont la valeur est, dans le cas des moteurs à explosions (mélanges riches),

$$\mu = \frac{1}{1-(1-a)\left(1-k\,\dfrac{5-\theta_A}{4\theta_C}\right)}.$$

III. Indice de combustion. — Pour un combustible donné, caractérisé par le titre a défini ci-dessus, μ ne dépend que du produit $\mathcal{J}=k(5-\theta_A)/4\theta_C$. Si nous supposons que le mélange préalable de l'air et du carburant est parfaitement réalisé, k est constant au sein de la masse de gaz, et l'hétérogénéité de la combustion est essentiellement caractérisée par θ_A et θ_C. Ces deux nombres sont difficiles, sinon impossibles à déterminer; mais il est clair que la valeur globale de $\mathcal{J}$ caractérise la combustion et que, pour un combustible donné, la température de combustion T_C est fonction de sa valeur. C'est pour cette raison que nous appellerons $\mathcal{J}$ *l'indice de combustion*.

IV. Température de combustion moyenne théorique. — Une discussion simple des valeurs possibles de $\mathcal{J}$ montre que l'indice de combustion varie entre deux limites extrêmes connues, quelles que soient les valeurs de θ_A et θ_C; on trouve en définitive que $k < \mathcal{J} < 1$.

En résumé, la température de combustion, au sein de la masse gazeuse, dans un moteur à explosions, est fonction de $\mathcal{J}$, qui varie lui-même dans un intervalle déterminé.

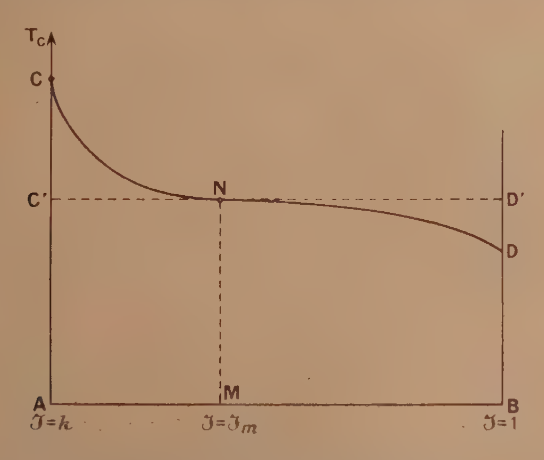
En calculant les valeurs de T_C correspondant aux valeurs extrêmes

---

(¹) *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 717.

(²) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1792.

$\mathfrak{I} = k$ et $\mathfrak{I} = 1$ ainsi qu'à un nombre convenable de valeurs intermédiaires de l'indice de combustion, on détermine la courbe CD (voir la figure) de T_C en fonction de $\mathfrak{I}$.



Nous appellerons *température moyenne théorique de combustion* $(T_C)_m$ celle correspondant, sur la courbe CD, à la valeur $\mathfrak{I}_m$ de l'indice de combustion telle que

$$\text{Aire (ACNDB)} = \text{Aire (AC'ND'B)}.$$

V. Pression moyenne instantanée. — La pression théorique instantanée correspondant à la valeur de $(T_C)_m$ ci-dessus est donnée par l'équation

$$(P_C)_m = \frac{\lambda p n}{273}(T_C)_m(1 + \varepsilon_m),$$

où ε_m représente la variation de volume moyenne due aux dissociations dans l'intervalle de variation de $\mathfrak{I}$ considéré.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur la discontinuité de Balmer dans le spectre des étoiles supergéantes des types* B, A, F. Note de MM. **Daniel Barbier**, **Daniel Chalonge**, **Fakhreddine Schahmanèche** et Mlle **Nina Morguleff**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Nous avons entrepris, depuis plusieurs années, de déterminer la distribution de l'énergie dans les spectres continus stellaires [1]. Dans le cas

---

[1] Voir les publications suivantes de Barbier et Chalonge en collaboration avec

des étoiles des premiers types spectraux, la caractéristique la plus remarquable de la courbe d'énergie est la discontinuité qui existe à la fin de la série de Balmer. Nous avons déterminé, à l'heure actuelle, la valeur D de cette discontinuité ([2]) pour 160 étoiles de types compris entre Od et F8. De ces mesures se dégage immédiatement un effet de magnitude absolue très net, si l'on compare les valeurs de D correspondant aux supergéantes à celles relatives aux étoiles normales.

Öhman, puis Öhman et Iwanowska ([3]), qui ont déjà étudié ce sujet, ont signalé que, dans le cas des étoiles F, la discontinuité est plus grande pour les supergéantes que pour les géantes et les naines, mais que, dans le cas des étoiles B et A, aucune distinction n'est plus possible sauf pour des étoiles, telles que α Cygn, qui présentent H_α en émission, et pour lesquelles D est plus petit que la normale.

Voici les résultats obtenus par nous pour les 27 supergéantes que nous avons étudiées :

Étoile.	Type ([4]).	D.	Étoile.	Type.	D.	Étoile.	Type.	D.
ρ Leon....	cBo	0,05	χ^2 Orio...	cB2	0,04	13 Mono...	cAo	0,32
ϰ Orio....	cBo	0,03	55 Cygn...	cB2e	0,04	α Cygn...	cA2e	0,33
ϰ Cass....	cBOe	0,06	η C Maj...	cB5	0,10	α Lepo...	cFo	0,54
χ^1 Auri...	cB1	0,08	σ^2 C Maj...	cB5	0,08	π Sgtr....	cF2	0,39
β C Maj...	cB1	0,08	67 Ophi...	cB5	0,14	α Pers....	cF5	0,36
ε C Maj...	cB1	0,08	β Orio....	cB8	0,16	ρ Pupp...	cF5	0,21
ζ Pers....	cB1	0,06	[illegible] Caml.	cB9	0,17	δ C Maj...	cF8	0,17
P Cygn...	B1q	0,00	σ Cygn...	cAo	0,20	γ Cygn...	cF8	0,24
9 Ceph...	cB2	0,08	η Leon...	cAo	0,36	α U Min...	cF8	0,26

Les nombres du tableau précédent doivent être comparés aux valeurs moyennes de D contenues dans le tableau ci-contre, qui sont relatives aux étoiles normales (les étoiles à émission et les étoiles particulières étant exclues).

Arnulf, Safir, Vassy, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 2139; **200**, 1935, p. 377; **202**, 1936, p. 1488; *Journal de Physique*, **6**, 1935, p. 137; *Journal des Observateurs*, **19**, 1936, p. 149; *Annales d'Astrophysique*, **1**, 1938, p. 293.

Toutes les observations ont été faites à la Station scientifique du Jungfraujoch.

([2]) Lorsque la longueur d'onde décroît, l'intensité varie brusquement d'une valeur I_1 à une valeur I_2 (dans la plupart des cas, c'est une diminution d'intensité) au voisinage de 3700 Å. $D = \log_{10}(I_1/I_2)$.

([3]) Öhman, *Stock. Obs. Ann.*, **12**, n° **1**, 1935, p. 1; *Stock. Obs. Medd.*, n° **30**, 1937, p. 1; Öhman et Iwanowska, *Stock. Obs. Medd.*, n° **21**, 1935, p. 1.

([4]) Types spectraux du *Henry Draper Catalogue*.

Type...	Od.	Oe5.	B0.	B1.	B2.	B3.	B5.	B8.	B9.
D.......	0,01	0,03	0,04	0,07	0,09	0,18	0,25	0,32	0,37
Type...	A0.	A2.	A3.	A5.	F0.	F2.	F5.	F8.	
D.......	0,47	0,44	0,43	0,39	0,30	0,20	0,23	0,11	

On voit que, pour les types B0 et B1, la discontinuité des supergéantes est du même ordre de grandeur que celle des étoiles normales. A partir du type B2, jusqu'à un type compris entre A2 et F0, toutes les supergéantes, sans exception, ont une discontinuité très nettement inférieure à celle des étoiles normales; pour les étoiles F (à l'exception de ρ Pupp) c'est l'inverse qui se produit. Nous confirmons donc, pour ce dernier groupe d'étoiles, le résultat de Öhman, mais nous sommes en désaccord avec lui pour les étoiles B et A.

La théorie de la discontinuité a été considérée par divers auteurs et spécialement par Unsöld (5). Ce dernier arrive à la conclusion que, en pratique, pour des valeurs de la pression électronique voisines de celle qu'il a adoptée (100 baryes) pour les atmosphères stellaires, la valeur de D doit être indépendante de la magnitude absolue. Nos mesures sont en désaccord avec ce résultat.

Parmi les étoiles des types B et A, les supergéantes ne sont pas les seules à avoir une discontinuité inférieure à la normale : il est de même pour les étoiles à émission, jusqu'au type B3, pour α Andr. (6), et pour l'étoile particulière α^2 CVen (type A0, $D = 0,29$). Pour toutes les autres étoiles particulières que nous avons étudiées D a une valeur tout à fait normale.

GÉODÉSIE. — *Les marégraphes des États-Unis. Faits et hypothèses.* Note de M. **Vladimir Frolow**, présentée par M. Georges Perrier.

Les graphiques des moyennes mensuelles du niveau de la mer aux différentes stations des États-Unis (1) permettent de reconnaître l'existence d'une tendance à la montée ou à la baisse, se poursuivant pendant toute la durée des observations.

---

(5) *Physik der Sternatmosphären*, 1938, p. 138.

(6) D'après Morgan (*Astroph. Journal*, 77, 1933, p. 330) cette étoile devrait être classée B8, et non A0, ce qui ramènerait sa discontinuité à une valeur normale.

(1) *Coast and Geodetic Survey. Special publication*, 207, 1937, p. 24-25.

La mer monte (M), baisse (B), ou est stationnaire (S) aux stations suivantes :

Côte Atlantique : Portland (B), Boston (M), Atlantic City (M), Fort Hamilton (M), Baltimore (M), Charleston (M), *Fernandina* (B), Key-West (M).

Golfe du Mexique : Cedar Keys (B), Pensacola (M), Galveston (M).

Panama : Cristobal (B), Balboa (M).

Côte Pacifique : San-Diego (M), La Jolla (M), San-Francisco (M), Seattle (S), Kitchikan (S), *Seward* (B).

Ces indications, reportées sur une carte, font ressortir la possibilité d'une explication approximative d'ensemble et aussi l'utilité de certains travaux de contrôle, comme il est exposé dans les conclusions suivantes :

Conclusions. — *A. Déformation du continent.* — La liste des stations montre que la ligne du rivage a un mouvement positif aux stations situées au sud du bouclier canadien sur la côte atlantique aussi bien que sur la côte pacifique. De même, sur les deux côtes, ce mouvement est négatif dans le voisinage de ce bouclier. On peut rappeler que le soulèvement du continent apparaît aussi dans l'analyse des niveaux du lac Ontario ([2]). La presqu'île de Floride, d'autre part, accuse un mouvement négatif de la ligne du rivage près du continent et un mouvement positif vers son extrémité, à Key-West.

L'ensemble de ces constatations suggère qu'il s'agit d'un phénomène affectant le continent et qu'en particulier : 1° le processus actuel le long des côtes américaines est analogue à celui qui a régné au début de l'Éocène ([3]), mais on manque de renseignements sur les déformations de la partie intérieure du continent ; 2° le phénomène côtier actuel serait le même si le continent nord-américain se déformait comme une poutre continue, posée sur un support élastique. La déformation actuelle serait due dans ce cas à la disparition de la surcharge glacière dans la partie nord de ce continent. La pression du magma tendrait à soulever cette partie de la poutre qui s'enfoncerait ailleurs. Une poutre de longueur indéfinie aurait pris une forme sinusoïdale ([4]). Les dimensions du continent ne sont pas suffisantes pour que cet effet soit obtenu, mais la presqu'île de Floride, beaucoup plus allongée relativement et qui, dans l'hypothèse envisagée, serait entraînée vers le bas par le continent, donne un bombement entre deux zones d'affais-

---

([2]) *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1077.

([3]) Daly, *Our mobil Earth*, 1926, p. 172.

([4]) Timoshenko, *Strength of materials*, 1930, 2e partie, chap. I.

sement, ce qui renforce le point de vue exposé; 3° l'ensemble des mouvements n'est pas celui qui aurait résulté si les forces de l'isostasie étaient prépondérantes. Les cartes de Hayford et Bowie (5) suggéreraient qu'alors la côte pacifique aurait dû subir un mouvement de surrection, contraire à l'ennoyage décelé. Ce fait peut se concilier avec les résultats des mesures gravimétriques si l'on admet une cohésion du continent suffisante pour supprimer le jeu de marquetterie des compartiments, dont l'indépendance n'a jamais été que supposée. En effet, un corps flottant irrégulier présentera des anomalies isostatiques locales, son équilibre étant partout assuré par les contraintes internes.

L'hypothèse de la cohésion du continent nord-américain pourrait être vérifiée par l'observation. Il serait souhaitable que des itinéraires soient soumis à un nivellement de haute précision, recommencé après un certain nombre d'années. Une ligne pourrait, notamment, joindre Baltimore à Seattle. Une autre irait de Galveston à Saint-Paul, par exemple. Une enfin dans l'axe de la presqu'île de Floride.

4° Les deux marégraphes de l'isthme de Panama montrent une marche inverse l'un de l'autre. La similitude des mouvements signalés ailleurs ne laissant pas de place à une hypothèse d'inégale répartition des masses océaniques, on peut supposer que l'isthme est soumis à un effort de torsion qui peut résulter de la dérivée des deux continents américains. Si c'est le cas, le déplacement résultant de l'isthme serait dirigé de l'Est vers l'Ouest dans la zone du canal.

B. *Variations périodiques du niveau moyen de la mer.* — Les marégraphes de la côte atlantique montrent une onde de 18 ans qui est en opposition de phase avec celle qui a été dégagée de la série de Brest (6). En consultant le schéma de la transgression des eaux tropicales de M. E. Le Danois (7), on voit qu'il doit en être ainsi, sans qu'il en résulte un déplacement de la masse océanique entière, semblable à une sèche. Le phénomène est plus complexe. Cela souligne le danger des conclusions générales tirées des constatations faites sur les limites continentales et amène à renouveler la suggestion de procéder à un nivellement de haute précision des itinéraires traversant le continent nord-américain.

---

(5) J. F. Hayford and W. Bowie, *The effect of topography and isostatic compensation upon the intensity of gravity*. Washington, 1912.

(6) *Comptes rendus*, **202**, 1936, p. 908.

(7) *Les transgressions océaniques*, Paris, 1934, p. 394.

Les courbes de reconnaissance indiquent qu'il existe encore au moins deux autres variations périodiques du niveau moyen, celles de 11 ans et son harmonique, mais il est encore trop tôt pour qu'il soit possible de les isoler par le calcul.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur la dilatation thermique des liquides.* Note de M. **René Lucas**, présentée par M. Paul Langevin.

Cette Note a pour objet de montrer la liaison qui existe entre la dilatation thermique des liquides et leurs propriétés de viscosité. Cette relation apparaît dans l'étude des pressions de radiation des ondes d'agitation thermique responsables de la dilatation thermique (Debye, Lorentz).

Les ondes se classent en ondes longitudinales et en ondes transversales de viscosité. L'évaluation des pressions de radiation est simple pour les ondes transversales mais délicate pour les ondes longitudinales en raison des changements progressifs de ce type d'onde aux fréquences très élevées.

La pression p_t des ondes transversales a pour valeur, avec les notations déjà utilisées ([1]), ε_{tr} étant la densité d'énergie

$$p_t = 2\varepsilon_{tr}\left(\frac{1}{3} + \frac{\rho}{V_t}\frac{dV_t}{d\rho}\right), \qquad V_t = 2\sqrt{\frac{\pi\eta\nu}{\rho}}.$$

Ici

$$\frac{dV_t}{d\rho} = \frac{\partial V_t}{\partial\rho} + \frac{\partial V_t}{\partial\eta}\frac{d\eta}{d\rho},$$

dérivées prises à fréquence et à entropie constantes.

Par suite

$$p_t = 2\varepsilon_{tr}\left\{-\frac{1}{6} + \frac{\rho V_0^2}{2\eta}\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_p \frac{T\alpha}{\rho C}\right]\right\},$$

C, chaleur spécifique à pression constante ; V_0, vitesse du son ; T, température absolue ; α coefficient de dilatation à pression constante.

On en déduit la contribution α_t des ondes transversales dans la valeur du coefficient de dilatation α à pression constante, et en admettant que la partie principale de α_t provient des variations de la densité d'énergie ε_{tr}

$$\alpha_t = \frac{2\gamma}{\rho V_0^2}\left\{-\frac{1}{6} + \frac{\rho V_0^2}{2\eta}\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_p \frac{T\alpha}{\rho C}\right]\right\}\left(\frac{d\varepsilon_{tr}}{dT}\right)_v,$$

γ est le rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constants.

([1]) R. Lucas, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 1044.

En ce qui concerne la contribution α_l des ondes longitudinales au coefficient de dilatation α il faut distinguer les ondes des fréquences les plus élevées qui donneraient un terme analogue à α_t (les actions de viscosité devenant prépondérantes vis-à-vis des actions de compressibilité) ([2]) et les ondes de basses fréquences. Celles-ci (pratiquement sans dispersion) fournissant pour le coefficient de dilatation α une contribution toujours positive pour les liquides usuels *y compris l'eau.*

Si l'on examine une quarantaine de liquides variés dont les variations de la viscosité avec la pression ont été étudiées par Bridgman ([3]), on constate que la quantité facteur de $d\varepsilon_{tr}/dT$ est positive, car l'accroissement de la viscosité avec la pression est assez rapide $(\partial\eta/\partial p)_T > 0$ et assez grand; ces mêmes liquides ont un coefficient de dilatation positif ainsi que α_t.

L'eau fait exception et, aux températures inférieures à 23°C. environ, α_t est négatif avec une valeur absolue appréciable. Cela tient à la valeur négative exceptionnelle de $\partial\eta/\partial p$ (jusqu'aux pressions d'environ 2000^{kg} par centimètre carré). Au delà de cette limite de pression l'anomalie de dilatation $\alpha < 0$ de l'eau n'a plus lieu, en accord avec ce fait que $\partial\eta/\partial p$ et par suite α_t redeviennent positifs.

Les mêmes considérations permettent de comprendre pourquoi les coefficients de dilatation des solutions aqueuses assez concentrées de chlorure de sodium ou d'ammonium sont positifs. Pour ces solutions $\partial\eta/\partial p$ reste positif comme pour les liquides usuels.

L'*eau lourde* présente une dilatation thermique négative pour $T < 11$°C. On peut par suite prévoir qu'*au voisinage de la température ambiante la viscosité de ce liquide doit diminuer lors d'une augmentation de pression.*

Je n'ai pas trouvé d'indication expérimentale à ce sujet et l'expérience présente un intérêt particulier pour contrôler les idées précédentes.

Remarquons enfin que la représentation de l'agitation thermique suivant la première conception de Debye, c'est-à-dire uniquement par des ondes longitudinales dépourvues de dispersion, ne permet pas d'expliquer les anomalies de dilatation de l'eau, qui doit présenter un coefficient α positif aux températures inférieures à 4°C.

([2]) Voir *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 658.

([3]) *The physics of high pressure*, Londres.

RADIATIONS. — *Intégrateur d'énergie rayonnante.* Note de M. **Louis Quevron**, présentée par M. Aimé Cotton.

Dans certains cas on a besoin d'évaluer la quantité d'énergie transportée par un faisceau de radiations, cette quantité est homogène au produit d'une puissance par un temps et s'exprime en joules, ou en watts-heure. C'est le cas d'une quantité d'éclairement, ou de la dose de rayonnement X, ultraviolet, infrarouge etc. qui doit être reçue par un malade.

L'intégrateur d'énergie rayonnante comprend un récepteur qui transforme cette énergie en énergie électrique et un fluxmètre qui joue le rôle d'intégrateur [1]. L'énergie transportée par les radiations est reçue sur une pile thermoélectrique, ou une cellule photoélectrique; admettons qu'on se soit arrangé de façon que les tensions produites soient proportionnelles à l'énergie utile. Soit e la force électromotrice qui résulte de la destruction de tout ou partie du rayonnement, appliquons-la aux bornes d'un fluxmètre. Le cadre du fluxmètre se met en marche et sa vitesse tend rapidement vers une valeur constante d'autant plus grande que e est plus grand. Le cadre devient le siège d'une force électromotrice induite pratiquement égale et opposée à e, car les frottements sont très petits.

L'angle de rotation du cadre est proportionnel à e et à la durée dt d'application de la différence de potentiel. Entre deux instants t_1, t_2, le déplacement angulaire de l'aiguille sera

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{1}{\varphi_0} \int_{t_1}^{t_2} e\,dt,$$

φ_0 étant le flux coupé par le cadre pour une rotation de 1 radian. La quantité d'énergie tombée sur le récepteur $\int_{t_1}^{t_2} e\,dt$ est proportionnelle à la déviation angulaire du cadre $\alpha_2 - \alpha_1$.

Avec un fluxmètre Grassot (1 division = 10000 maxwells), un déplacement de l'aiguille de 1 division par seconde correspond à une énergie de l'ordre de 10^{-9} joule.

L'ensemble pile-fluxmètre ou cellule-fluxmètre fournit une mesure absolue avec étalonnage préalable, notamment dans les traitements

---

(1) L. Quevron, *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 1039.

médicaux par irradiation; ou une comparaison rapide de sources différentes, par exemple des corps luminescents. L'intégrateur est d'une grande souplesse; pour les sources intenses, on peut shunter le fluxmètre ou diminuer la dimension du récepteur. Au contraire, pour les objets de faible radiance, on peut avoir recours à l'amplification électronique.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres d'absorption des monosubstitués du benzène dans l'infrarouge lointain, de* 180 *à* 600 cm^{-1} (17 *à* 55 μ). Note (¹) de MM. **Pierre Barchewitz** et **Maurice Parodi**, présentée par M. Aimé Cotton.

Nous avons fait l'étude de l'absorption des monosubstitués du benzène dans l'infrarouge lointain, entre 17 et 55 μ, au moyen d'un spectromètre à réseau à fils, précédemment décrit (²). Nous ne connaissons aucune étude systématique dans cette région, à part quelques mesures faites par l'un de nous, par la méthode des rayons restants (³).

Les substances solides sont pulvérisées et étalées sur une plaque de paraffine de 1^{mm} d'épaisseur environ; les substances liquides sont mélangées à la paraffine liquide, celle-ci est ensuite coulée en plaques de la même épaisseur.

Spectres de diffusion et d'absorption des monosubstitués du benzène. — Si l'on admet pour le benzène, la symétrie sénaire, aucune fréquence Raman ne doit correspondre à une fréquence infrarouge. Pour les monosubstitués du benzène, tous les modes de vibration sont à la fois actifs dans l'effet Raman et l'infrarouge, sauf d'après Lecomte (notations de Wilson) les vibrations 10*a*, 16*a* et 17*a* (⁴).

Pour identifier les différentes bandes d'absorption, nous nous sommes servis des résultats importants trouvés par différents auteurs dans l'effet Raman (voir figure 1 A) (⁵).

Spectres d'absorption. — I. Le benzène présente à 608 cm^{-1} une raie de diffusion intense, correspondant à la vibration ω_{12} d'après Kohlrausch, cette vibration ω_{12} se dédouble pour les monosubstitués et doit donner lieu

(¹) Séance du 7 novembre 1938.
(²) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1891.
(³) M. Parodi, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 337.
(⁴) J. Lecomte, *Journal de Physique*, 8, 1937, p. 489.
(⁵) *Smekal-Raman Effekt*, 1938, p. 163.

à deux vibrations actives à la fois dans le spectre de diffusion et d'absorption. D'après les travaux de Kohlrausch (6), la position de la bande correspondant à la vibration ω_1 est fonction du poids du substituant (*fig.* 1 A), tandis que la position de ω_2 en est indépendante.



Fig. 1 A. — Spectres de diffusion des monosubstitués.
Fig. 1 B. — Spectres d'absorption des monosubstitués.

Des travaux récents ont permis à Kohlrausch de donner une autre interprétation (5) à la vibration ω_2, qui donnerait des bandes dans notre région (marquées ω_2 ? sur la figure 1 A).

II. Un autre mode de vibration, qui est attribuable, d'après Kohlrausch, à la vibration ω_{10}, donne lieu à une bande d'absorption à 27 μ pour l'aniline et 46 μ pour l'iodobenzène. A ce mode de vibration, pour le benzène, ne correspond aucune raie Raman ni aucune bande infrarouge. Pour les monosubstitués, au contraire, apparaît une raie Raman qui doit se retrouver dans l'infrarouge, ce qui semble confirmé.

III. Une troisième région d'absorption s'observe dans l'infrarouge plus lointain et les bandes correspondantes doivent être dues à une déformation gauche du cycle benzénique (γ).

---

(6) *Phys. Zeit.*, 37, 1936, p. 58.

Nous avons représenté sur la figure 1 A les spectres de diffusion et sur la figure 1 B, les spectres d'absorption que nous avons obtenus; on remarquera la bonne concordance dans ces spectres; la précision est de l'ordre du micron.

Signalons de plus qu'il existe d'autres bandes; certaines doivent correspondre à des vibrations qui n'ont pas été identifiées dans le spectre de diffusion; les autres peuvent être, d'autre part, des bandes de combinaison ou des harmoniques des bandes fondamentales mentionnées précédemment.

PHOTOCHIMIE. — *Sur l'émission infrarouge de luminescence de quelques éléments rares.* Note ([1]) de M. **Marcel Servigne**, présentée par M. Jean Perrin.

Il a été signalé une méthode nouvelle, dérivée de travaux déjà anciens ([2]), pour l'étude et la recherche des éléments de terres rares ([3]). Cette méthode consiste à observer l'émission des éléments rares en solution solide dans le tungstate de calcium, lorsque leur photoluminescence est excitée à l'intérieur d'un tube à décharges ([4]).

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de compléter les résultats précédemment obtenus, relatifs à la partie visible du spectre, en étudiant les *émissions infrarouges* de quelques-uns des éléments rares dans les mêmes conditions.

Cette étude a été faite par photographie spectrographique. Le spectrographe lumineux utilisé est du modèle Beaudoin, muni d'une optique en flint, ouvert à $f/4$ et présentant vers λ 8000 Å une dispersion de 198 Å par millimètre. Devant la fente de l'appareil, il a été disposé un filtre rouge à la gélatine notablement transparent aux seules radiations dont la longueur d'onde est supérieure à λ 6000 Å.

Les résultats obtenus sont très variables avec l'élément de terre rare. Avec le néodyme, le terbium, l'holmium, l'erbium et le thullium, il n'a pas été observé d'émission infrarouge caractéristique de ces éléments. Par contre, le samarium, l'europium, le dysprosium ont donné les raies et

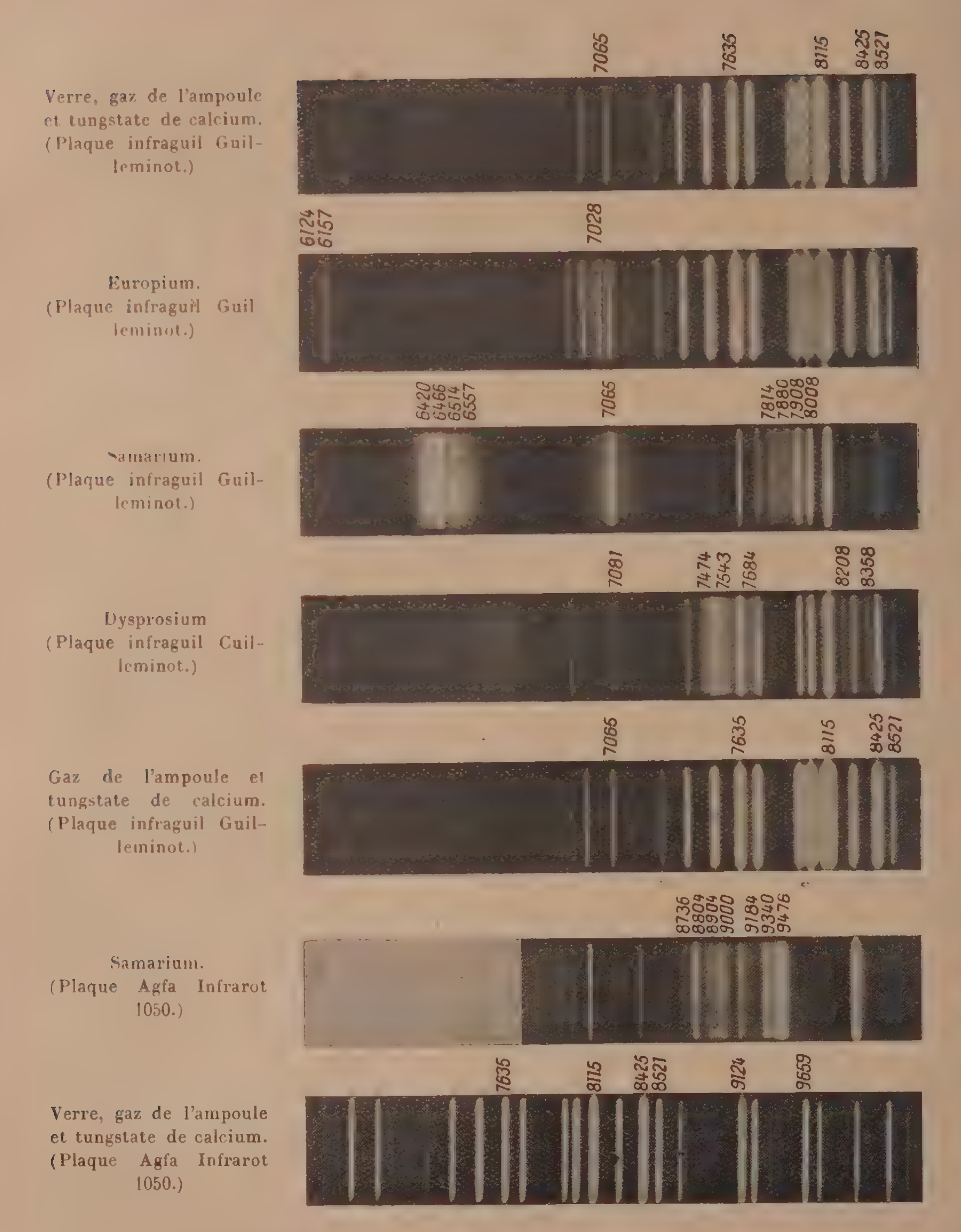
---

([1]) Séance du 25 juillet 1938.

([2]) G. Urbain, *Ann. de Chimie et de Phys.*, **18**, 1909, p. 222.

([3]) M. Servigne, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 863.

([4]) G. Claude, *Comptes rendus*, **197**, 1933, p. 1260; M. Servigne, *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 1247.



Spectres d'émission infrarouge de luminescence de quelques éléments rares en solution solide diluée dans le tungstate de calcium.
(Durée moyenne des poses photographiques : 12 heures.)

bandes étroites repérées sur la figure. Toutes ces émissions présentent aux variations de température la même stabilité que les émissions correspondantes dans le rouge.

Ces résultats peuvent être rapprochés de quelques faits déjà connus sur l'absorption et la luminescence infrarouge des éléments rares. Notons, à ce sujet, que les raies et bandes spectrales d'émission reproduites ci-contre sont différentes des raies et bandes d'émission, données en cathodoluminescence, par les mêmes phosphorogènes, mis en solution solide dans le sulfate de calcium ([5]). De plus, alors que, dans l'émission du samarium, la raie spectrale extrême observée jusqu'ici était à λ 9200 Å, nous avons trouvé d'autres bandes étroites jusqu'à λ 9476 Å. La dernière bande d'émission est voisine d'un maximum d'absorption trouvé à λ 9508 Å avec l'ion Sm^{+++} en solution dans l'eau ([6]).

Il est encore intéressant de constater que, dans l'infrarouge exploré, le diluant, tungstate de calcium activé, n'a pas d'émission propre. Les spectres obtenus dans ces conditions sont uniquement constitués, avec les raies du gaz, par *l'émission très pure des éléments actifs*. Ce fait peut être mis à profit en recherche analytique.

Remarquons enfin que le tube à décharges préparé pour l'étude du samarium, du dysprosium et de l'europium, réalise, en même temps que la source de lumière visible déjà signalée ([7]), une *source utilisable des radiations notées dans le proche infrarouge*.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des grandes gerbes de rayons cosmiques à 3500^m d'altitude*. Note de M. **Pierre Auger**, transmise par M. Jean Perrin.

1. Les résultats obtenus à l'Observatoire du Pic du Midi (alt. 2900^m) ([1]) ont été complétés et étendus ([2]) au cours d'un travail effectué avec des appareils identiques au laboratoire international du Jungfraujoch (alt. 3500^m).

([5]) R. Tomaschek et O. Deutschbein, *Ztschr. f. Phys.*, 82, 1933, p. 309.

([6]) R. Freymann et S. Takvorian, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 963.

([7]) G. Claude, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1203; M. Servigne, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1247.

([1]) P. Auger et R. Maze, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 67.

([2]) Avec la collaboration de MM. P. Ehrenfest et A. Fréon.

Le nombre de grandes gerbes obtenues avec le montage à trois cpt. (abréviation pour compteurs) placés à 4^m de distance totale a été de 13 par heure : il y a donc encore entre 2900^m et 3500^m un accroissement notable de ce nombre, supérieur même à celui subi par la composante molle et les gerbes ordinaires. La comparaison des nombres de coïncidences obtenues avec 2, 3 ou 4 cpt. ($N_2 : N_3 = 2,4$; $N_3 : N_4 = 1,6$) permet d'évaluer la densité moyenne superficielle des rayons à 50 par mètre carré environ, en admettant une répartition uniforme de hasard.

2. Nous avons cherché à faire l'étude de l'absorption des corpuscules des grandes gerbes en évitant l'influence des effets secondaires qu'ils produisent dans les écrans superposés aux cpt. (voûtes de plomb) et qui ont pour résultat une augmentation de la surface utile des cpt. Entre deux murs de plomb de 8^{cm} d'épaisseur ont été disposés deux cpt. superposés, les écrans absorbants étant alors placés entre eux; le troisième cpt. était éloigné à 4^m. Les mesures avec ce dispositif montrent une décroissance débutant dès les premiers cm. de Pb interposé et indiquent en outre la présence d'une portion pénétrante.

Cependant le rôle des gerbes diffuses pouvant être important avec cet arrangement, nous avons ensuite employé trois cpt. placés à $1^m,30$ de distance totale et dont l'un pouvait être entouré d'un long cylindre de plomb de $8^{cm},5$ d'épaisseur réalisant une protection efficace. Un écran supplémentaire permettait de porter à 18^{cm} l'épaisseur totale de plomb superposé. Les nombres de coïncidences par heure ont été respectivement de 20; $3 \pm 0,6$; $1,5 \pm 0,4$ avec ces dispositifs. La partie pénétrant $8^{cm},5$ et arrêtée par 18^{cm} pourrait être due à des électrons ayant une énergie de l'ordre de 10^{10} eV; celle qui traverse 18^{cm} exigerait des électrons d'une énergie si élevée que leur présence en nombre notable dans des gerbes de la basse atmosphère est fort improbable.

3. Pour préciser le rapport entre les gerbes locales et les grandes gerbes atmosphériques nous avons employé un système de Rossi à trois cpt. groupés sous une voûte de plomb d'épaisseur variable, mis en coïncidence avec un quatrième cpt. éloigné de 4^m. La courbe des nombres de coïncidences en fonction de l'épaisseur de l'écran est semblable à celle obtenue avec le même système de Rossi sans quatrième cpt., toutes les valeurs étant réduites d'un facteur 70; seul le nombre obtenu sans écran n'est réduit que d'un facteur 10. Cela montre que les gerbes locales sont déterminées par des corpuscules qui font partie de gerbes. La densité superficielle des particules à 4^m du groupe principal est de l'ordre de 1 par mètre

carré. Comme cette conclusion paraît applicable également aux gerbes locales produites sous 18^{cm} de Pb, il y a là l'indication de la présence d'un rayonnement pénétrant gerbigène dans les grandes gerbes.

4. Nous avons également cherché à obtenir des clichés Wilson des grandes gerbes. La chambre à détente avait une section efficace pour les corpuscules des gerbes estimée à 400$^{cm^2}$. Un système de 3 cpt., l'un à 4^{m} et les autres à 1^{m} de la chambre, commandait celle-ci. Les 210 clichés obtenus sont classés ci-dessous (statistique I) d'après le nombre de trajectoires visibles. De plus, 44 clichés de contrôle ont été obtenus en manœuvrant la chambre au hasard. On voit que les déclenchements des cpt. éloignés coïncident avec l'apparition de gerbes dans la chambre, comme cela a été récemment observé par d'autres auteurs au niveau de la mer ([3]).

La densité moyenne des trajectoires tirée de ces nombres est de 125 par mètre carré. Si on borne la statistique aux clichés contenant au plus 10 rayons, les autres comportant manifestement des gerbes locales produites dans les parois et les plaques métalliques situées dans la chambre et au-dessus, on trouve 75, en bon accord avec les expériences par cpt.

	Traject. visibles.......	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6-10.	11-20.	21-50.	>50.
I.	Cl. commandés....	45	25	19	22	11	10	37	24	12	2
	Cl. de contrôle....	30	12	1	1	0	0	0	0	0	0
II.	Cl. commandés....	16	5	3	2	5	1	8	3	2	3
	Cl. de contrôle....	11	2	1	0	0	0	0	0	0	0

Une autre série de clichés a été prise en plaçant au-dessus de la chambre deux cpt. superposés séparés par une large plaque horizontale de Pb de 6^{cm} d'épaisseur, une voûte de 5^{cm},5 recouvrant en outre le cpt. supérieur. Ce dispositif sensible à la partie pénétrante des grandes gerbes commandait la chambre, en coïncidence avec deux cpt. éloignés de 4^{m}. La statistique II donne les résultats ainsi que le contrôle effectué en supprimant les cpt. éloignés. Aucun cas certain de particule pénétrante (mésoton) n'a pu être observé, mais la trop grande dimension relative des cpt. ne permet pas de conclusion ferme au sujet de l'absence ou de la présence de ces particules. Les clichés portent des gerbes souvent obliques, et parmi les électrons un nombre nettement anormal (6 sur 48 clichés) de trajectoires fortement ionisantes, dues sans doute à des protons de désintégration nucléaire. Ceci indique la présence dans cette partie pénétrante de rayonnements à forte interaction avec les noyaux.

([3]) JANOSSY et LOVELL, *Nature*, 142, 1938, p. 716.

En résumé les grandes gerbes se comportent comme des gerbes en cascades déterminées depuis leur entrée dans l'atmosphère par des électrons de très grande énergie ($>10^{13}$ eV) et contenant une composante capable de traverser plus de 10^{cm} de plomb.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la théorie statistique des noyaux.* Note de M. **Jacques Solomon**, présentée par M. Paul Langevin.

L'application de la théorie statistique de Thomas-Fermi à l'étude des propriétés nucléaires a déjà conduit à un certain nombre de résultats intéressants. Ceci permet d'attacher une certaine importance aux limitations qu'il est nécessaire d'envisager pour l'application de cette théorie.

On sait que la théorie statistique de Thomas-Fermi se propose essentiellement pour but de faire intervenir explicitement la statistique de Fermi-Pauli basée sur le principe d'exclusion. La constante h y intervient uniquement par l'assignation d'une limite inférieure finie à l'élément d'extension en phase. Or cette limitation ne fait pas obligatoirement intervenir les traits caractéristiques de la mécanique quantique. Il est en effet nécessaire pour passer des équations habituelles de la mécanique ondulatoire à la mécanique de Thomas-Fermi de supposer permutables les grandeurs de position et de quantité de mouvement ([1]). Ceci est bien visible lors du passage des éléments de matrice de la théorie des quanta aux coefficients de Fourier de la théorie *classique* de Thomas-Fermi. Si r est la coordonnée d'espace, p_m la quantité de mouvement maximum, il est donc nécessaire que

$$\frac{h}{p_m} \ll r. \tag{1}$$

On peut, d'après Bohr et Kalckar (*Dansk. Vidensk. Selsk.*, **14**, 1937, n° 9), évaluer à 30 millions de volt-électron l'énergie potentielle moyenne V qu'on doit attribuer aux particules nucléaires. Donc, en tenant compte de ce que, si p_m est la quantité de mouvement maximum, on a

$$p_m^2 = 2MeV.$$

et, en prenant pour rayon nucléaire

$$R = 1,5.10^{-13} A^{\frac{1}{3}} \text{cm},$$

([1]) J. Solomon, *Comptes rendus*, **198**, 1934, p. 1023.

où A est le nombre de masse nucléaire, la fraction du rayon nucléaire dans laquelle la relation (1) n'est pas observée s'écrit

$$\sigma = 0,29 . A^{-\frac{1}{3}}. \tag{2}$$

Si l'on veut par exemple que σ soit inférieur à 1/10, c'est-à-dire pratiquement que la méthode de Thomas-Fermi soit applicable sur l'ensemble du noyau, on doit avoir

$$A > 30.$$

On remarquera toutefois que la valeur exacte du coefficient numérique de (2) ne pourrait être déterminée qu'à partir d'un modèle particulier de forces intranucléaires. En tout cas, l'applicabilité de la méthode de Thomas-Fermi pour les noyaux assez légers semble des plus douteuses. Il n'est pas sans intérêt à ce point de vue de noter que la condition (1) est la condition que l'on obtient en écrivant que l'effet de *tension superficielle* nucléaire est négligeable (3).

RAYONS X. — *Essai sur la structure hyperfine des raies X.* Note (1) de MM. **Vaclav Dolejšek, Jindřich Bačkovský** et **J. Faus**, transmise par M. Maurice de Broglie.

Nous avons observé que l'image donnée par les rayons X réfléchis par les cristaux devient plus nette quand la plaque photographique est placée le plus près possible du cristal. Dans ce cas seulement la superposition des images dues à des régions diverses d'un cristal imparfait est éliminée.

Comme l'a montré Bačkovský (2), cette situation de la plaque convient pour l'étude de la surface réfléchissante du cristal; cependant l'élimination de l'influence de la structure mosaïque sur la largeur des raies exige un arrangement symétrique, c'est-à-dire un dispositif où les distances plaque-cristal et cristal-fente sont égales.

Pour obtenir une grande dispersion avec la plus petite distance possible entre le cristal et la plaque photographique (5^{cm} environ), nous avons utilisé la plus grande distance, pratiquement possible entre la fente et le cristal (300^{cm}).

---

(3) C. F. von Weizsäcker, *Z. Physik*, **96**, 1935, p. 431.

(1) Séance du 8 août 1938.

(2) *Nature*, **141**, 1938, p. 872.

Avec ce montage, en employant les cristaux de SO^4Ca, NaCl et ZnS, nous avons fait les observations suivantes :

1° On trouve, à certains endroits, dans le rayonnement réfléchi, des raies très nettement définies. Leur largeur minima est pour les lignes CuK_{α}, $\Delta\lambda = 0,04$ X. U. Le résultat est sensiblement le même pour les lignes CuK_{β_1}, TuL_{α_1} et TuL_{β_1}.

Cette valeur correspond approximativement au dixième de la largeur de ces raies, telle qu'elle a été mesurée jusqu'à présent.

2° L'abondance de ces lignes dépend de la perfection des surfaces réfléchissantes.

De plus, les images particulières données par différents éléments voisins de surface du cristal peuvent se superposer. Nous avons observé une telle superposition avec un cristal de quartz très parfait, poli et taillé perpendiculairement à l'axe électrique.

3° Pour quelques régions des cristaux où la réflexion est relativement moindre, ces raies nettes apparaissent comme des doublets. L'écartement minimum de ce doublet atteint, indépendamment du cristal et de l'ordre, de 0,15 à 0,30 X. U., c'est-à-dire une valeur qui est un peu plus petite que la largeur des raies CuK_{α} mesurée jusqu'à présent.

4° Les raies ont, à quelques endroits du cliché, la hauteur du cristal entier.

5° L'étude de nombreux cristaux différents a montré que ces effets se reproduisent régulièrement et qu'il s'agit d'un phénomène normal.

6° En étudiant les images obtenues au delà du cristal par l'éloignement progressif de la plaque jusqu'à la position symétrique, on a constaté que dans celle-ci (le chemin des rayons étant 600^{cm}), toutes les images mentionnées se superposent; la largeur des raies est normalement définie et devient précisément égale à la valeur qu'on attribuait jusqu'à présent à leur largeur propre, soit environ 0,40 X. U.

Les considérations suivantes nous permettent d'examiner s'il est, en principe, possible d'obtenir des lignes d'une largeur égalée à 0,04 X. U.

Cette largeur de 0,04 X. U. montre que le vrai pouvoir séparateur $\lambda/\Delta\lambda$ vaut 40000 pour la ligne CuK_{α}. Pour obtenir un pouvoir séparateur pareil, il faut supposer que le rayonnement pénètre dans le cristal [3] jusqu'à une profondeur de $0^{mm},01$. Cette pénétration qui s'accorde avec l'expérience [3], produit dans notre cas (arrangement de 300^{cm}) un élargis-

---

[3] V. Dolejšek et J. Klein, *Nature*, 139, 1937, p. 886.

sement de la ligne de 10 pour 100 environ. Il s'ensuit qu'il est donc possible d'obtenir des lignes aussi fines que 0,04 X. U. dans le cas où le réseau cristallin reste parfait dans toute la profondeur du cristal ($0^{mm},01$) pénétrée par le rayonnement.

D'autre part, la largeur de lignes mesurée jusqu'à présent (0,38 X. U.) est, comme Mark et Susich ([4]) l'ont montré, beaucoup plus grande que celle que prévoit la théorie.

La largeur que nous avons mesurée, $\Delta\lambda = 0,04$ X. U., s'accorde avec la valeur calculée d'après la théorie classique du rayonnement ([5]), qui doit être indépendante de la longueur d'onde, soit $\Delta\lambda_{cal} = 2\pi e^2/3mc^2 = 0,05$ X. U. Si la valeur $\Delta\lambda = 0,04$ X. U. est la largeur propre des lignes X, nos doublets correspondraient à la structure hyperfine. Si la valeur mesurée par nous $\Delta\lambda = 0,04$ X. U. est la largeur propre des lignes X, il faut chercher la structure hyperfine dans nos lignes mêmes. Dans ce cas, on peut expliquer nos doublets par des effets extérieurs (p. ex. champ électrique dans le tube).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la théorie de Debye-Hückel au titrage d'un sol de mastic.* Note de M. **René Audubert**, transmise par M. Jean Perrin.

J'ai montré ([1]), avec M. Carpeni, que, dans le cas d'une suspension de mastic à grains fins, la charge des grains est due principalement à un mécanisme d'ionisation superficielle des groupements acides de la périphérie. Dans ces conditions la variation de la charge au cours du titrage est un phénomène électrochimique.

D'un autre côté, j'ai montré il y a quelques années que la théorie des électrolytes forts de Debye et Hückel permettait de calculer la mobilité d'un corpuscule d'une suspension ou d'un colloïde quand la force ionique du liquide intergranulaire est petite. On a

$$u = \frac{E}{6\pi\eta a}\,\frac{1}{1 + aA\sqrt{\mu}}, \tag{1}$$

où E est la charge du granule, *a* son diamètre, η la viscosité, μ la force

([4]) *Z. f. Phys.*, **42**, 1927, p. 807, 823.
([5]) M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 1930, p. 368.

([1]) *Journal de Chimie physique*, 35, 1938, p. 115.

ionique, A une constante. Si l'on considère une suspension de mobilité initiale u_0, soit u la mobilité après addition d'électrolyte, la variation relative de la mobilité supposée uniquement due à la modification de l'atmosphère ionique ($E = \text{const.}$) est donnée par

$$\frac{u_0 - u}{u_0} = \frac{a A \sqrt{\mu}}{1 + a A \sqrt{\mu}}. \tag{2}$$

J'ai montré que cette relation ne s'applique qu'à des variations très faibles de la force ionique. On peut admettre que les écarts Δ, que présente la formule par rapport aux données expérimentales peuvent être interprétés par une variation de la charge du granule ($E_0 - E$). Dans ces conditions, la formule (1) s'écrit

$$\frac{E_0 - E}{E_0} = \Delta (1 + a A \sqrt{\mu}). \tag{3}$$

Si l'on considère une suspension de mastic titrée au moyen de soude par exemple, la détermination de la mobilité au cours du titrage donne la variation de la charge du grain qui peut être calculée par ailleurs à partir de la constante de dissociation des groupements acides assurant la charge du granule. En considérant ces acides comme monovalents, la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre de la dissociation superficielle donne en confondant les activités et les concentrations :

$$\frac{(\bar{S})(H^+)}{(SH)} k_a, \tag{4}$$

où $\bar{S}$ représente l'anion formant la couche négative de la périphérie et SH les molécules non dissociées.

Posons $(\bar{S}) + (SH) = \text{const.} = m_0$; par suite l'équation (4) devient

$$(\bar{S}) = \frac{k_a m_0}{(H^+) + k_a}.$$

Pour deux valeurs du pH correspondant à (H^+) et $(H^+)_0$ la variation de la charge est donnée par

$$E - E_0 = (\bar{S}) - (\bar{S})_0 = \frac{k_a m_0 [(H^+)_0 - (H^+)]}{[(H^+) + k_a][(H^+)_0 + k_a]}. \tag{5}$$

Par suite, en tenant compte de (3), on tire

$$k_a = \frac{(H^+) - (H^+)_0}{\Delta (1 + a A \sqrt{\mu})} - (H^+). \tag{6}$$

Le tableau suivant, qui se rapporte à des suspensions à grains fins ($a < 0,5\,\mu$), donne les valeurs de k_a calculées par la formule (6) et celles trouvées expérimentalement à partir des courbes de titrage.

(H^+).	$\Delta(1 + aA\sqrt{\mu})$.	k_a.	
$1,17.10^{-6}$	$2,0\ .10^{-2}$	–	
3,65 »	7,8 »	$1,7\ .10^{-5}$	$(H^+)_0 = 1,2.10^{-6}$
3,12 »	13,85 »	1,0 »	$aA = 10^3$
8,0 »	38,2 »	0,98 »	k_a trouvé exp. $= 1,8.10^{-5}$
12,5 »	54,0 »	0,7 »	
20 »	58 »	1,3 »	
5 »	4,0 »	2,0 »	
7 »	5,0 »	5,3 »	
8 »	10,0 »	3,5 »	
10 »	13,0 »	3,6 »	$(H^+)_0 = 4.10^{-6}$
11 »	15,0 »	3,5 »	$aA = 1,3.10^3$
12 »	20,0 »	2,8 »	k_a trouvé exp. $= 3,8.10^{-5}$
14 »	25,0 »	2,6 »	
16 »	28,0 »	2,8 »	

On constate que, pour cette catégorie de sols, on obtient une assez bonne concordance entre la théorie et l'expérience, ce qui montre que la théorie de Debye-Hückel permet de calculer la variation de la charge en fonction de la réaction du milieu, dans un certain domaine de pH où la théorie est valide. Dans le cas de sols à gros grains, les valeurs de k_a déduites de la courbe de titrage sont très différentes de celles que l'on peut calculer à partir de la théorie de Debye-Hückel : au processus électrochimique de dissociation superficielle viennent se superposer d'autres phénomènes (électrisation de contact, par exemple) qui ne relèvent point de la théorie.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation et la polymérisation du radical phosphonitrile* PN. Note de MM. **Henri Moureu** et **Georges Wetroff**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'examen des propriétés physiques et chimiques du paranitrure de phosphore $(PN)^n$, ainsi que les analogies existant entre ce corps et le paracyanogène nous ont conduits à admettre l'existence d'un groupement phosphonitrile PN doué d'une grande stabilité chimique ([1]). L'une des

([1]) H. Moureu et G. Wetroff, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 51.

meilleures preuves que nous pouvions fournir de la réalité de cette conception était de trouver les conditions de formation de la molécule monomère PN à partir des molécules polyatomiques de phosphore et d'azote. Et d'abord une telle union est-elle énergétiquement possible? Le bilan thermique réactionnel déduit des données relatives au spectre de la bande attribuée à la molécule PN (²), au spectre de fluorescence de la molécule P^2 (³), au potentiel d'ionisation de la molécule N^2 (⁴), ainsi qu'à la chaleur de dissociation de la molécule P^4 en P^2 (⁵), montre que la formation à l'état de vapeur du radical PN ne devrait mettre en jeu que de faibles quantités d'énergie. On trouve une valeur légèrement exothermique (environ 8 Kcal par molécule PN) en partant des molécules P^2, et une valeur faiblement endothermique (environ 5,5 Kcal) si l'on part des molécules P^4.

En appliquant alors la formule simplifiée de Nernst aux équilibres

$$P^4 + 2N^2 \rightleftharpoons 4PN$$
$$P^2 + N^2 \rightleftharpoons 2PN,$$

il apparaît que, théoriquement, la vapeur de phosphore devrait se combiner à l'azote sous la pression normale, même à des températures assez peu élevées, en donnant naissance à des molécules monomères PN. C'est donc à l'expérience de vérifier ces hypothèses, et de décider entre les divers mécanismes possibles en nous faisant connaître quelles sont celles des molécules tétratomiques P^4, biatomiques P^2 ou monoatomiques P qui sont indispensables pour que l'union avec l'azote ait effectivement lieu.

La difficulté expérimentale résidait dans la réalisation d'un appareillage capable de résister à haute température aux agents chimiques très actifs mis en jeu dans cette réaction. Nous l'avons résolue en faisant usage de filaments de tungstène qui résistent bien pendant la durée d'une opération. Le filament était enfermé dans une ampoule scellée renfermant du phosphore et de l'azote en quantités équimoléculaires, calculées de manière à ce qu'à haute température la pression n'excède pas une atmosphère. Le filament était alors parcouru par un courant électrique destiné

(²) Curry, L. Herzberg et G. Herzberg, *Z. f. Phys.*, 86, 1933, p. 348; Ghosh et Datta, *ibid.*, 87, 1933, p. 500.

(³) Jakowlewa, *Z. f. Phys.*, 60, 1931, p. 548.

(⁴) De Hemptinne et Savard, *J. de Phys.*, 6, 1935, p. 499.

(⁵) Stock, Gibson et Stamm, *Ber. d. Chem. Ges.*, 45, 1912, p. 3527.

à créer la zone chaude nécessaire pour provoquer la réaction entre les deux constituants, tandis que l'ampoule entière était maintenue à l'intérieur d'un four électrique chauffé vers 400-500° de manière à déterminer la volatilisation du phosphore et empêcher en même temps sa condensation en cours de réaction.

Conduite dans les conditions opératoires qui viennent d'être précisées, l'expérience montre qu'une mince pellicule constituée par du paranitrure $(PN)^n$ commence à se déposer sur les parois de l'ampoule dès que la température du filament atteint 1500° environ. A 1800° la réaction est suffisamment rapide pour qu'en deux heures de fonctionnement le phosphore mis en œuvre soit intégralement transformé.

La température élevée atteinte par le filament exclut la possibilité de formation directe des molécules $(PN)^n$ à partir de ses constituants, puisque nous avons établi dans des expériences antérieures que le paranitrure de phosphore se décompose vers 1000° en phosphore et azote à la pression normale. D'autre part, aux températures élevées où nous avons observé la combinaison du phosphore avec l'azote, les vapeurs de phosphore sont presque exclusivement constituées par des molécules P^2 produites aux dépens des molécules P^4. Le mécanisme de la transformation observée paraît donc procéder en premier lieu de la superposition des deux réactions équilibrées

$$P^4 \rightleftharpoons 2P^2 \quad \text{et} \quad P^2 + N^2 \rightleftharpoons 2PN$$

qui se produisent dans la zone à température élevée. Mais les molécules monomères PN formées diffusent du filament vers la paroi, et celles qui ont échappé en cours de route à la dissociation arrivent dans la zone où la température est la plus basse et y subissent la réaction exothermique de polymérisation

$$n\mathrm{PN}_{\mathrm{vap}} \rightarrow (\mathrm{PN})^n{}_{\mathrm{sol}},$$

qui se manifeste par la formation de paranitrure de phosphore, terme final de la réaction. L'expérience décrite confirme donc l'hypothèse faite que le radical phosphonitrile PN peut bien se former par voie purement thermique en unissant l'azote à la vapeur de phosphore à température convenable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénures de magnésium à l'état d'éthérates sur les époxydes.* Note de M. **Marc Tiffeneau** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Auguste Béhal.

L'action des organomagnésiens mixtes sur les époxydes comporte deux modalités distinctes, établies dès 1907 [1] : tantôt les époxydes réagissent directement avec formation d'alcools dont la nature primaire, secondaire ou tertiaire de leur fonction alcool dépend du caractère primaire, secondaire ou tertiaire de l'atome de carbone qui reste porteur de l'oxygène après la rupture de l'anneau époxydique; tantôt les époxydes semblent réagir indirectement, c'est-à-dire après isomérisation préalable en aldéhydes ou en cétones, d'où formation d'alcools qui, différemment des précédents, ne peuvent être que secondaires ou tertiaires. Cette seconde modalité très curieuse peut s'expliquer si l'on admet que l'action de l'organomagnésien est précédée d'une fixation de l'halogénure de magnésium toujours présent dans le réactif magnésien : cette fixation serait suivie d'une défixation qui, au lieu de régénérer l'époxyde initial, conduirait à un aldéhyde ou à une cétone. Nous avons été ainsi amenés à étudier l'action des éthérates sur les époxydes, action qui jusqu'ici n'avait été examinée que dans quelques cas isolés [2]. Toutefois, comme on le verra dans les exemples ci-après, celle-ci est différente suivant qu'elle est conduite à froid ou à chaud avec évaporation complète du solvant.

Dans le premier cas il y a addition de X^2Mg sur l'époxyde et obtention d'halohydrine à l'état de magnésiate, qu'il suffit de décomposer par l'eau pour isoler l'halohydrine

$$R-\overbrace{CH-O\quad CH}-R' \xrightarrow{+Br^2Mg} R\quad CHBr-CH(OMgBr)-R'.$$

Dans le second cas le magnésiate formé initialement perd X^2Mg, mais sans qu'il y ait régénération de l'époxyde; on obtient en effet les produits d'isomérisation de celui-ci, aldéhyde ou cétone, avec ou sans transposition

$$R-CHBr-CH(OMgBr)-R \xrightarrow{-Br^2Mg} R-CH^2-CO-R.$$

(1) Fourneau et Tiffeneau, *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 436; *Bull. Soc. Chim.*, **1**, 1907, p. 1227; Tiffeneau et Fourneau, *Comptes rendus*, **146**, 1908, p. 697.

(2) Ribas et Tapia, *Annales*, **28**, 1930, p. 636; **30**, 1932, p. 778 et 944; Bedos, *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 255.

I. Série aliphatique. — *L'époxy-2.3-pentane*, traité par l'éthérate de Br^2Mg à froid et décomposé par l'eau, fournit un mélange (Eb_{15} 67-68°) des deux bromhydrines $CH^3-CHBr-CHOH-C^2H^5$ et $CH^3-CHOH-CHBr-C^2H^5$, cette dernière étant prépondérante. A chaud et après décomposition par H^2O, on isole les deux cétones correspondantes $C^2H^5-CO-C^2H^5$ (semicarbazone F. 139°) et $CH^3-CO-C^3H^7$ (semicarbazone F. 110-111°) avec prépondérance de cette dernière.

II. Série cyclanique. — 1° *L'époxy-1.2-cyclohexane*, traité à froid par Br^2Mg ou par I^2Mg conduit, après action de l'eau, aux *trans* halohydrines suivantes : $C^6H^{10}Br(OH)$ (Eb_{13} 90-91°; paranitrobenzoate F. 59-60° ; dinitrobenzoate F. 155°) et $C^6H^{10}I(OH)$ (F. 40°, paranitrobenzoate F. 74-75°; dinitro-3.5-benzoate F. 157°). A chaud, il y a déshalogénation magnésienne avec transposition semi-hydrobenzoïnique et formation de cyclopentylformaldéhyde, déjà signalée par Bedos (*loc. cit.*), mais en invoquant un mécanisme tout différent.

2° Le *méthyl-1-époxy-1.2-cyclohexane* donne à froid, avec l'éthérate de Br^2Mg, les deux *trans* bromhydrines isomères

$$\text{(cycle)}\!>\!C(OH)-CH^3 \quad \text{CHBr} \qquad \text{(I)}. \qquad\qquad \text{(cycle)}\!>\!C(Br)-CH^3 \quad \text{CHOH} \qquad \text{(II)}.$$

l'une (I), stable, à hydroxyle tertiaire (Eb. 100-101° sous 16^{mm}, *p*-nitrobenzoate, F. 130°; dinitrobenzoate, F. 120°); l'autre, instable, et subissant déjà à la température ordinaire la déshalogénation ci-après. A chaud, il y a déshalogénation magnésienne transformant (I) en acétylcyclopentane (semicarbazone, F. 145°), par transposition semi-pinacolique, et (II) en méthyl-1-cyclopentylformaldéhyde (semicarbazone, F. 168°), par transposition semihydrobenzoïnique, mais accompagné de méthyl-1-cyclohexanone (semicarbazone, F. 198°) formée sans transposition.

3° *Oxyde de méthylène cyclohexane.* — Cet oxyde traité à froid par l'éthérate de Br^2Mg fournit la bromhydrine $C^6H^{10}Br-CH^2OH$ (F. 82°, dinitrobenzoate F. 133°), alors qu'à chaud il se forme l'hexahydrobenzaldéhyde.

III. Série aromatique. — L'*oxyde de styrolène* est transformé à froid par les éthérates de Br^2Mg et de I^2Mg et après décomposition par l'eau en bromhydrine $C^6H^5-CHBr-CH^2OH$ (Eb_{19} 131-132°; *p*-nitrobenzoate F. 56-57°; dinitrobenzoate F. 103°) et en iodhydrine déjà connue $C^6H^5-CHI-CH^2OH$ (F. 80°,5, nitrobenzoate F. 76°; dinitrobenzoate F. 110°). A chaud, il y a dans les deux cas formation de phénylacétaldéhyde sans transposition.

Conclusions. — Les époxydes, soumis à l'action des halogénures de magnésium à l'état d'éthérates, donnent à froid les magnésiates des halohydrines correspondantes d'où, après décomposition par l'eau, obtention de ces halohydrines. Si la réaction est effectuée à chaud et mieux encore avec évaporation de la majeure partie de l'éther, le magnésiate initialement formé perd X^2Mg et il y a formation, non pas des époxydes initiaux, mais des aldéhydes ou cétones correspondants, tantôt avec conservation de la structure initiale, tantôt avec transposition moléculaire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation de l'oxyde de diméthylvinyléthylène en diméthyl-2-2-butène-3-al. Migration du radical vinyle.* Note de M. **Yves Deux**, présentée par M. **Auguste Béhal**.

Il a été établi que dans les transpositions du type hydrobenzoïnique réalisées soit par déshydratation des hydrobenzoïnes, soit par isomérisation des époxydes correspondants le radical phényle peut être remplacé par un radical vinyle.

Toutefois ces deux radicaux, dont on connaît les fortes propriétés attractives d'électrons, n'ont pas encore pu être comparés à ce point de vue; on a admis que le phényle l'emporte sur le vinyle, mais sans en avoir fourni la preuve rigoureuse. J'ai repris cette étude en comparant chacun de ces radicaux à deux méthyles, notamment en étudiant l'isomérisation de l'oxyde de vinyldiméthyléthylène. On sait en effet que, dans les oxydes du même type, dans lesquels le vinyle est remplacé par un phényle ou par un anisyle, la rupture de l'anneau époxydique a lieu du côté des deux méthyles dans le premier cas, et du côté de l'anisyle dans le second. Avec le nouvel époxyde étudié par moi, j'ai constaté que la rupture a également lieu du côté des deux méthyles et celle-ci est suivie de la migration du vinyle avec formation de vinyldiméthylacétaldéhyde ou diméthyl-2-2-butène-3 al.

$$(CH^3)^2C{-}O{-}CH{-}CH{=}CH^2 \rightarrow CH^2{=}CH(CH^3)^2C{-}CHO.$$

Oxyde de diméthylvinyléthylène. Diméthyl-2-2-butène-3 al.

Il s'ensuit que, comme le phényle, le vinyle exerce une influence moins forte que l'anisyle; toutefois les faits rapportés ici ne permettent pas d'établir de comparaison entre le vinyle et le phényle.

1° *Préparation de l'oxyde de diméthylvinyléthylène.* — Le diméthylvinyléthylène ($\acute{E}b_{760}$ 75-76°) a été obtenu en déshydratant par distillation sur la ponce sulfurique l'alcool $(CH^3)^2C = CH - CHOH - CH^3$ préparé en réduisant par l'isopropylate d'Al la cétone correspondante, l'oxyde de mésityle. Ce carbure traité par la chlorurée (en solution hydroacétique à 8 pour 100) a été transformé en chlorhydrine et celle-ci en époxyde ($\acute{E}b_{60}$ 80-81°) en la soumettant en solution éthérée à l'action de la potasse sèche.

2° *Isomérisation de l'oxyde de diméthylvinyléthylène.* — Cette isomérisation a été effectuée soit par passage des vapeurs d'époxyde sur la terre d'infusoires à 250°, soit plus doucement en traitant l'époxyde par l'éthérate

de Br^2Mg. On obtient ainsi un aldéhyde (Éb$_{70}$ 87-88°), qui est le diméthyl-2-2-butène-2-al et non le méthyl-2-pentène-2-al-5

$$(CH^3)^2C=CH-CH^2-CHO,$$

pouvant provenir de l'autre époxyde, si ce dernier s'était formé. La structure de cet aldéhyde a été établie par son hydrogénation en alcool diméthyl-2-2-butylique (Éb$_{760}$ 135-137°; phényluréthane F. 63-64°) qu'on a identifié soit par comparaison avec l'alcool obtenu en faisant agir $ClMgC(CH^3)^2C^2H^5$ sur le formiate d'éthyle, soit par son oxydation en acide diméthyl-2-2-butanoïque (Éb$_{53}$ 113-114°; amide F. 102-103°; anilide F. 92-93°) qu'on a comparé avec un acide synthétique provenant de l'action de CO^2 sur $ClMgC(CH^3)^2C^2H^5$.

Conclusions. — L'isomérisation de l'oxyde de diméthylvinyléthylène conduit au diméthyl-2-2-butène-3-al. La rupture de l'anneau époxydique a donc lieu du côté des deux méthyles et le vinyle se comportant comme le phényle, il ne peut pas être constaté de différence de comportement entre ces deux radicaux dont la capacité affinitaire est pour tous deux inférieure à celle de l'anisyle.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des substances à effet hormonique femelle. Sur la synthèse des deux oxocyclopenténo-*1.2-*phénanthrènes.* Note de M. **Joseph Hoch**, présentée par M. Marcel Delépine.

La synthèse des deux oxocyclopenténo-1.2-phénanthrènes (I) et (II) présentait un grand intérêt à cause de leurs structures carbonées identiques à celles des hormones sexuelles et des stérines

=O

(I).

O

(II).

En 1935, Bachmann [1] entreprit la préparation de ces deux composés, mais ne put obtenir que (II). En tentant de réaliser la synthèse de ces deux produits par voie différente, j'ai obtenu (II) par oxydation chromique

[1] *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1381 et 1382.

ménagée à partir du cyclopenténo-1-2-phénanthrène relativement accessible. Pour préparer (I), j'ai voulu essayer de transformer l'oxo-4-tétrahydro-1.2.3.4-chrysène (VIII) par oxydation ménagée en diacide et cycliser celui-ci en (I). Au cours de mes travaux, j'ai réussi à préparer (VIII), lorsque tout dernièrement Bachmann [2] a obtenu (I) d'une autre façon.

(III). (IV). (V).

(VI). (VII). (VIII).

(IX). (X).

En présence de ce fait, je décrirai dans la présente Note les résultats que j'ai obtenus dans ce domaine, pour aboutir à l'obtention des corps (VIII), (X) et (II).

a. Passage de (III) *à* (VIII). — Dihydro-3.4 (phénanthryl-1) acétate d'éthyle (IV) P. É. 215-220° sous 2^{mm}, obtenu par action de Br.CH^2.$COOC^2H^5$ sur l'oxo-1-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène (III) en présence de Zn amalgamé en solution benzénique. L'hydroxyéther formé primitivement perd H^2O à la distillation (Rend. 91 %). Alcool β (tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1) éthylique (V) P. É. 225-230° sous 15^{mm}, par réduction de (IV) au moyen de Na et alcool absolu (Rend. 77 %). Acide γ (tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1) butyrique (VI)

(2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1938, p. 2207.

P. F. 94-95°, à partir du bromure non isolé à l'état pur de (V) [obtenu par action de PBr^3 sur (V)] par synthèse malonique, saponification et fusion. Acide γ (phénanthryl-1) butyrique (VII) P. F. 152°, par déshydrogénation de (VI) au moyen du soufre à 230°. Oxo-4-tétrahydro-1.2.3.4-chrysène (VIII) paillettes jaunâtres P. F. 222°, par cyclisation de (VII) au moyen de $SnCl^4$ à 110°. Phénylhydrazone : poudre ocre P. F. 244-246°.

b. Passage de (V) *à* (X). — Acide β (tétrahydro-1.2.3.4-phénanthryl-1) propionique (IX) P. F. 115°, par action de KCN sur le bromure brut de (V) et saponification du nitrile brut obtenu par KOH alcoolique. Oxo-10'-triméthylène-1.10-tétrahydro-1.2.3.4-phénanthrène (X) P. F. 115°, par cyclisation de (IX) au moyen de $SnCl^4$.

c. Obtention de (II). — Oxo-1-cyclopenténo-1.2-phénanthrène (II) P. F. 183°, par oxydation du cyclopenténo-1.2-phénanthrène avec CrO^3 à froid en milieu acétique (Rend. 50 % env.).

Les expériences, en vue de déterminer si (VIII) et (X) ont un pouvoir œstrogène, sont en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation de colorants du groupe des isocyanines par condensation intermoléculaire des 4-chloroquinaldines.* Note de MM. **André Meyer** et **Henri Drutel**, présentée par M. Marcel Delépine.

En étudiant la 2.6-diméthyl-4-chloroquinoléine précédemment décrite [1], nous avons observé une très particulière et intéressante réaction de condensation, fournissant un colorant appartenant au groupe des *isocyanines.*

Lorsqu'on chauffe cette méthylchloroquinaldine absolument pure et sèche, elle distille entièrement sans décomposition au-dessus de 300°. Mais, si, au contraire, ce produit, insuffisamment purifié et encore humide, est chauffé dans les mêmes conditions, la masse, tout d'abord limpide et incolore, se transforme en un composé solide, amorphe, bleu foncé, avec une très vive réaction et dégagement de gaz chlorhydrique. Les propriétés et les réactions de ce corps sont analogues à celles d'un colorant du groupe des *isocyanines*.

Pour purifier le colorant, lequel renferme encore, à côté d'autres impuretés, du chlorhydrate de 2.6-diméthyl-4-chloroquinoléine en assez notable proportion, on le dissout dans l'eau et traite par la soude la liqueur obtenue. Il y a virage du *bleu* au *rose* et précipitation d'une base rose

---

(1) André Meyer et Henri Drutel, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 148.

insoluble, mélangée de 2.6-diméthyl-4-chloroquinoléine. Pour séparer cette dernière, on reprend le produit, préalablement desséché, par du benzène anhydre : l'addition d'un excès d'éther précipite la base rose, la chloroquinaldine restant en solution. Cette base rose, ainsi isolée, est redissoute dans le benzène, et l'action du gaz chlorhydrique sec fournit à nouveau l'*isocyanine bleue*, à l'état de chlorhydrate insoluble dans le benzène.

Cette *isocyanine bleue* fond au-dessus de 300°. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, se décolore avec les acides concentrés, la coloration bleue reparaissant par dilution. Elle est insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme. Traitée en solution aqueuse par un alcali, elle fournit, avec virage au rose, une base totalement exempte de chlore. L'halogène se trouve ainsi, dans l'isocyanine, entièrement à l'état *ionisable*, ce qui permet un titrage volumétrique.

Analyse de l'isocyanine bleue. — Trouvé pour 100, Cl 9,56; ClH 9,96; N 7,49. Calculé pour $C^{22}H^{19}ON^2Cl$, Cl 9,79; ClH 10,06; N 7,72.

Propriétés et analyse de la base rose. — Cette base, après purification, ne contient pas d'halogène : le chlore a donc été *totalement* éliminé du noyau quinoléique lors de la réaction de formation. Ce composé est d'une très grande stabilité. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans le benzène. Il se dissout dans les acides minéraux dilués en donnant des *sels bleus* de coloration intense. Il est insoluble dans l'eau et les alcalis, même concentrés : cette dernière propriété montre ainsi qu'il n'existe pas dans la molécule de groupe phénolique. bien que l'analyse indique la présence d'oxygène.

Analyse. — Trouvé pour 100, C 81,10; H 5,48; N 8,18. Calculé pour $C^{22}H^{18}ON^2$, C 80,98; H 5,52; N 8,58. PM (cryoscopie dans le benzène), trouvé 336; calculé 326.

Le mécanisme de la réaction peut s'interpréter en admettant, à partir de la chlorométhylquinaldine (I), la formation, par fixation d'eau et transposition, d'un chlorure d'ammonium quaternaire (II); celui-ci, par perte de ClH, donnerait la quinaldone (III). Enfin la condensation de (II) et de (III) avec départ d'eau et oxydation, conduirait à l'isocyanine (IV). Celle-ci, sous l'action d'un alcali, se transformerait en hydroxyde intermédiaire, lequel par anhydrisation, fournirait la base rose (V).

(I). (II). (III).

(IV).

(V).

Cette conception correspond à la constitution admise actuellement pour les isocyanines.

La 2.8-*diméthyl-4-chloroquinoléine*, par contre, ne donne pas de réaction de ce genre, et il n'a pas été possible jusqu'ici de la transformer en isocyanine : la substitution en 8 paraît ainsi exercer une influence d'ordre stérique.

Conrad et Limpach (¹) ont signalé la production d'un composé bleu, dans des circonstances analogues, à partir de la 4-*chloroquinaldine*. Mais les formules indiquées pour l'explication de la réaction sont certainement erronées : on peut cependant conclure de ce fait que l'obtention d'isocyanines à partir des quinaldines halogénées en 4, par condensation intermoléculaire, présente un caractère de généralité.

(¹) *Ber. d. chem. Ges.*, 20, 1887, p. 957.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la vitesse de formation des oximes, phénylhydrazones et semicarbazones des aldéhydes-phénols.* Note de MM. **Gustave Vavon** et **Paul Monthéard**, présentée par M. Robert Lespieau.

L'un de nous a montré, en collaboration avec M. Anziani [1], que l'introduction du groupe OH en ortho dans les aldéhydes aromatiques augmentait beaucoup la vitesse d'oximation.

Nous avons généralisé cette conclusion en étudiant un plus grand nombre d'aldéhydes et de cétones hydroxylées ou méthoxylées ainsi que deux autres réactions : la formation des phénylhydrazones et des semicarbazones.

Les mesures ont été faites dans l'alcool à 75 pour 100 sur le mélange de deux molécules de chlorhydrate pour une molécule d'aldéhyde ou de cétone, les concentrations étant respectivement N/20 et N/40.

Pour l'hydroxylamine et la phénylhydrazine dont les chlorhydrates sont neutres au bleu de bromophénol, on suit la réaction en titrant à la soude l'acide chlorhydrique libéré. Pour la semicarbazide on fait un titrage à l'iode du réactif non utilisé [2].

Dans le tableau ci-dessous figurent les résultats obtenus à 0° pour les aldéhydes, à 35° pour les cétones. Les nombres représentent les temps, en minutes, nécessaires à la demi-réaction; la première colonne se rapporte aux oximes, la seconde aux phénylhydrazones, la troisième aux semicarbazones.

Benzaldéhyde	<1	9	–
o-oxybenzaldéhyde	<1	<1	<1
p- »	9	200	15
Diméthyl-2.5-benzaldéhyde	3	50	–
» -2.4-oxy-6-benzaldéhyde	4	2	–
» -2.6- » -4- »	130	85	–
o-méthoxybenzaldéhyde	<1	<1	<1
p- »	50	15	14
Diméthoxy-2.3-benzaldéhyde	–	12	–
» -3.4- »	–	190	–
o-vanilline	<1	<1	–

---

(1) G. Vavon et P. Anziani, *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 4, 1937, p. 2077.

(2) Voir Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2853, et P. Anziani, *Thèse de Doctorat*, Nancy, 1936, p. 125.

Vanilline	10	200	–
Naphtaldéhyde 1	5	195	–
Oxy-2-naphtaldéhyde 1	1	< 1	–
» -4- »	120	370	–
Acétophénone	24	180	–
o-oxyacétophénone	230	210	–
p- »	110	320	–

Les nombres ci-dessus montrent *la grande influence accélératrice des groupes* OH *et* OCH^3, *quand ils sont voisins de la fonction aldéhyde*, influence qui se fait sentir pour les trois réactions étudiées, et aussi bien dans le noyau du naphtalène que dans celui du benzène : *pour les différents couples d'isomères ortho et para, le rapport des vitesses est toujours supérieur à* 10 *et peut dépasser* 300.

Cette conclusion vaut d'ailleurs pour des conditions expérimentales autres que les précédentes, comme l'ont montré des mesures faites à différents pH sur les couples *o*- et *p*-oxybenzaldéhydes, vanilline et *o*-vanilline, oxynaphtaldéhydes 2 et 4.

Par contre une telle influence ne se retrouve plus dans le cas des acétophénones.

Si l'on veut interpréter la grande réactivité des aldéhydes *o*-hydroxylées par une « chélation », il faut admettre *la chélation entre* H *aldéhydique et* O *phénolique* et non entre H phénolique et O aldéhydique, puisque cette influence disparaît par substitution de CH^3 à H aldéhydique et non à H phénolique.

Ajoutons que d'après les premiers résultats d'une étude en cours, ce rôle des groupes OH et OCH^3, si net pour la formation d'oximes, de phénylhydrazones, de semicarbazones ne se retrouve plus, ou du moins plus au même degré, pour d'autres réactions des aldéhydes : hydrogénation au platine, oxydation à l'acide chromique, réaction de Cannizzaro.

Nous poursuivons ces recherches.

GÉOLOGIE. — *Traces éoliennes du continent antémolassique dans les premiers sédiments de la Molasse suisse.* Note (¹) de M. **Arnold Bersier**, présentée par M. Lucien Cayeux.

Un témoin de formation éolienne à stratification entrecroisée et quartz arrondis, vraie dune fossile du continent sidérolithique antémolassique,

(1) Séance du 7 novembre 1938.

a été mis en évidence au Mormont (Vaud) [1]. Sa préservation est due à une inclusion tectonique dans le substratum de calcaire urgonien. Le caractère exceptionnel de cette conservation laisse supposer que le continent sidérolithique possédait une couverture arénacée assez étendue, disparue ensuite par remaniement des grains sableux lors de l'avance progressive de la mer molassique sur le territoire du Plateau suisse et du Jura actuel. De cette hypothèse nous avons déduit que des grains quartzeux à faciès éolien devaient être disséminés dans les premiers sédiments tranquilles de l'avant-fosse molassique.

Nos recherches à ce sujet sur les premières molasses datées (Chattien) ont été vaines. Ces couches sont déjà trop élevées dans la formation, tous les grains y sont anguleux, d'une morphologie typique de sables fluviatiles. Plus récemment, nous avons examiné dans ce même but, et avec succès, les gompholithes du pied du Jura vaudois.

On sait que le remplissage de l'avant-fosse de la Molasse a commencé à l'Oligocène par des matériaux de provenance alpine, l'active orogenèse de la chaîne à cette période faisant d'elle la source principale de l'apport détritique. Cependant, au pied du Jura actuel, sur l'autre rive du bras de mer molassique, se sont formés quelques dépôts locaux de conglomérats monogéniques de calcaires jurassiens dénommés *gompholithes* par les anciens auteurs. Ce sont des deltas de petits cours d'eau descendant des premiers reliefs jurassiens et tributaires de lagunes précédant l'avancement de la mer. Il existe dans ces gompholithes de minces intercalations de grès calcaires, qui ne sont pas des molasses puisqu'ils ne contiennent pas de détritus de feldspaths ou de micas. Il s'agit de grains de quartz enrobés dans une trame calcaire chargée d'argile et d'oxyde de fer. C'est donc là un apport exclusivement jurassien dû au lavage de la surface continentale calcaire.

Les grains quartzeux (obtenus par dissolution à HCl) sont de deux catégories bien distinctes :

1° Une forte proportion de grains, surtout les plus gros ($1^{mm},1 - 1^{mm},2$), sont arrondis et dépolis, attestant une usure avancée ; la forme ellipsoïdale ou globulaire est fréquemment atteinte. Le plus souvent, la forme originelle est presque entièrement effacée et le dépolissage s'étend aux moindres détails du relief. D'autres grains arrondis plus petits ($0^{mm},25 - 0^{mm},28$) conservent encore, dans leur forme générale, les traces de leurs facettes originelles adoucies et polies ; ils sont absolument dépourvus d'arêtes

---

[1] A. BERSIER et H. BADOUX, *Eclogae geol. Helvetiae*, 30, II, 1927, p. 231.

vives. Ce sont là les caractères de l'usure éolienne, tels que les a définis M. L. Cayeux (*Mém. Carte géol. France*, 1929, p. 79), et tels qu'ils résultent de nos comparaisons avec des sables dunaires désertiques.

2° Une partie des grains quartzeux moins volumineux ($0^{mm},1$-$0^{mm},6$) montrent des arêtes vives, à éclat vif, d'une grande fraîcheur, caractéristiques du transport fluviatile. Il s'agit de grains éoliens remaniés et fragmentés; on a de cela la certitude, puisque parmi eux, nombreux sont ceux qui montrent encore, sur une partie de leur pourtour, une face d'usure éolienne intacte. Ces grains réunissent en un contraste remarquable à la fois le façonnement éolien et le façonnement fluviatile.

M. André Vatan a bien voulu confirmer nos déterminations et les compléter par diverses comparaisons.

Il résulte de tout ceci que les premiers cours d'eau, probablement temporaires et analogues aux oueds, descendant la rive jurassienne, transportaient les résidus de nettoyage d'une surface désertique.

Nous avons pu faire une observation aussi significative dans une *molasse rouge* du voisinage du Mormont, uniquement formée de résidus sidérolithiques. Les grains de cette molasse sont mieux triés et plus volumineux ($1^{mm},4$-$1^{mm},6$) et leur usure est plus prononcée encore. Ils suivent en cela la règle énoncée par M. L. Cayeux (²) suivant laquelle le façonnement éolien est fonction, entre autres, du volume.

Il y eut donc bien, sur le continent sidérolithique éocène à l'emplacement du Jura, un épisode désertique des plus nets; et l'usure avancée des grains éoliens atteste l'étendue de cette aire de vannage.

PHYSIQUE TERRESTRE. — *Causes des oscillations de longue période des niveaux moyens annuels (N.M.A.) à Brest et sur les côtes de la Mer du Nord.* Note (¹) de M. **Jean Legrand**, présentée par M. Georges Perrier.

MM. Ch. Lallemand et E. Prévot, signalant la marche ascendante du tracé des N. M. A. à Brest entre 1870 et 1920, ont préféré à l'hypothèse d'un lent affaissement du continent celle de marées très lentes dues à

(²) *XIVe Congrès géol. internat. Madrid*, 1926 (*Comptes rendus des Séances*, p. 783).

(¹) Séance du 2 novembre 1938.

des causes astronomiques ([2]). Les périodicités de ces causes leur semblaient pouvoir être retrouvées dans les composantes sinusoïdales du tracé en question.

En dehors de l'amplification non expliquée des amplitudes calculées astronomiquement, j'ai montré que les différences de phases entre le phénomène céleste et l'élément de même période du tracé étaient très considérables et de nature à faire douter de l'existence d'une corrélation directe ([3]). Pour le cas de l'activité solaire (cycle des taches), j'ai suggéré que ses paroxysmes influençaient d'abord les calottes polaires et qu'il pouvait s'écouler plusieurs années avant qu'un afflux d'eaux froides vînt à portée du marégraphe de Brest ([4]). Si le relief sous-marin permet plusieurs itinéraires, l'afflux se partageant entre eux déterminera plusieurs ondes undécennales, et les divers procédés d'analyse n'en feront connaître que la résultante, dépourvue de réalité physique. Par une méthode nouvelle, j'ai établi la possibilité de retrouver le rythme des maxima ou des minima du tracé de Brest en faisant usage d'ondes undécennales multiples ([5]). Pour apprécier la validité de ces considérations, il était nécessaire de tenter de mettre en parallèle la température moyenne et le niveau moyen de l'Océan, soit à Brest, soit dans les ports dont les N. M. A. oscilleraient en concordance avec Brest.

Or l'hypothèse de l'affaissement lent de la côte a été formulée en Allemagne, les tracés N. M. A. ayant tous une allure ascendante depuis 1850 environ et peut-être même 1820 ([6]). Il avait été démontré que ni la direction moyenne ni l'intensité des vents dominants ne pouvaient être rendues responsables, et que la pression barométrique moyenne annuelle n'avait pas diminué constamment. Ce sont les deux facteurs du climat local qui produisent les hautes mers anormales déjouant les prévisions des hydrographes.

Je n'ai pas trouvé trace de recherches sur l'influence de la température moyenne de la mer, capable en cas de réchauffement graduel, de produire

---

([2]) *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1345.

([3]) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 509.

([4]) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 573.

([5]) *Bulletin géodésique*, n° 56, 1937, p. 267-270.

([6]) *Neuere Untersuchungen zum Frage der Küstensenkung*, par E. Rietschel, dans *Deutsche Wasserwirtschaft*, 1933, 5, cité par Karl Lüders, dans son article *Über das Ansteigen der Wasserstände an der Deutschen Nordsee Küste*, dans *Zentralblatt der Baüverwaltung*, 56, fasc. 50, 1936, p. 1386-89.

une ascension du N.M.A. par rapport à la côte, explication que je propose ici.

Otto Meissner avait caractérisé cette ascension en construisant les moyennes chevauchantes par cinq années des N.M.A, appliquées à l'année médiane de chaque groupe, entre 1856 et 1917, pour un port de la Baltique et deux ports de la Mer du Nord. J'ai calculé les mêmes moyennes pour Brest sur les données que je tiens du Service hydrographique de la Marine française. J'ai constaté la concordance entre le tracé de Brest et ceux de ces ports allemands. Le Service néerlandais fait observer régulièrement les températures en surface à bord de quatre bateaux-feux. Les températures moyennes calculées entre 1882 et 1910 ont été publiées ([7]). Les portant en graphique j'ai pu vérifier le bon accord de ces quatres stations. Celle du Terschelling Bank m'a fourni les moyennes chevauchantes de températures de surface que j'ai prolongées jusqu'en 1915 grâce aux publications du Conseil international de Copenhague ([8]).

Il apparaissait donc que la mer se réchauffait à Terschelling suivant des vicissitudes retrouvées sur les N. M. A. de Brest et des ports allemands. Il devait en être de même des ports de Hollande. Grâce à l'intervention de notre Service hydrographique, j'ai pu obtenir les N. M. A. de Katwijk et Ijmuiden et compléter en conséquence les tracés. Les oscillations des N. M. A. de ces deux ports concordent bien avec les oscillations des températures moyennes de la mer en surface dans leur voisinage. Enfin le *Bulletin hydrographique* annuel du Conseil permanent international pour l'exploration de la mer, édité à Copenhague, m'a fourni les éléments du tracé des températures déduites des observations du bateau-feu allemand *Horns Rev* à la limite des eaux danoises; elles cadrent avec les tracés de Terschelling. Les données d'une station faite dans son voisinage à bord de vapeurs en service régulier sont en opposition de phase. En le mentionnant, je crois pouvoir l'attribuer à une erreur de signes des anomalies de températures par rapport à la moyenne générale de cette station dans la publication consultée.

Les températures en surface à l'entrée de la Manche et dans la Manche sont notées par des observateurs britanniques depuis 1904. Grâce à

([7]) *Étude des phénomènes de marées sur les côtes néerlandaises*, par Van den Stork, Publication n° 90 de l'*Institut météorologique hollandais*, 1904.

([8]) *Variations de la température de l'eau de surface de la Mer du Nord pendant les années* 1905-1914, chez A. F. Höst, Copenhague, 1922.

M. Le Danois, directeur de l'Office technique et scientifique des Pêches, j'ai obtenu communication du résumé de ces observations dressé par M. J. R. Lumby jusqu'en 1927 et qui donne aussi les salinités, ce qui m'a permis de passer aux densités en utilisant un abaque dû à notre Service hydrographique et basé sur les formules de Knudsen. J'ai prolongé la suite de données jusqu'en 1936 en dépouillant le Bulletin de Copenhague précité. Je me contenterai aujourd'hui d'indiquer que ces matériaux ne démentent pas mon explication.

En résumé, je crois avoir démontré que l'affaissement du continent n'est qu'apparent. Tous les auteurs cités plus haut ont d'ailleurs remarqué qu'il avait pris fin, au moins temporairement; Ch. Lallemand et E. Prévot ont même annoncé qu'il s'agissait d'un cycle séculaire.

Cette apparence est due, selon moi, à un réchauffement lent et prolongé qui s'est fait sentir jusque dans l'Océan Polaire (comparaison des observations de Nansen et de l'Expédition russe de 1937).

HYDROLOGIE. — *La composante annuelle des niveaux du Nil.* Note [1] de Mlle Aimée Péreau.

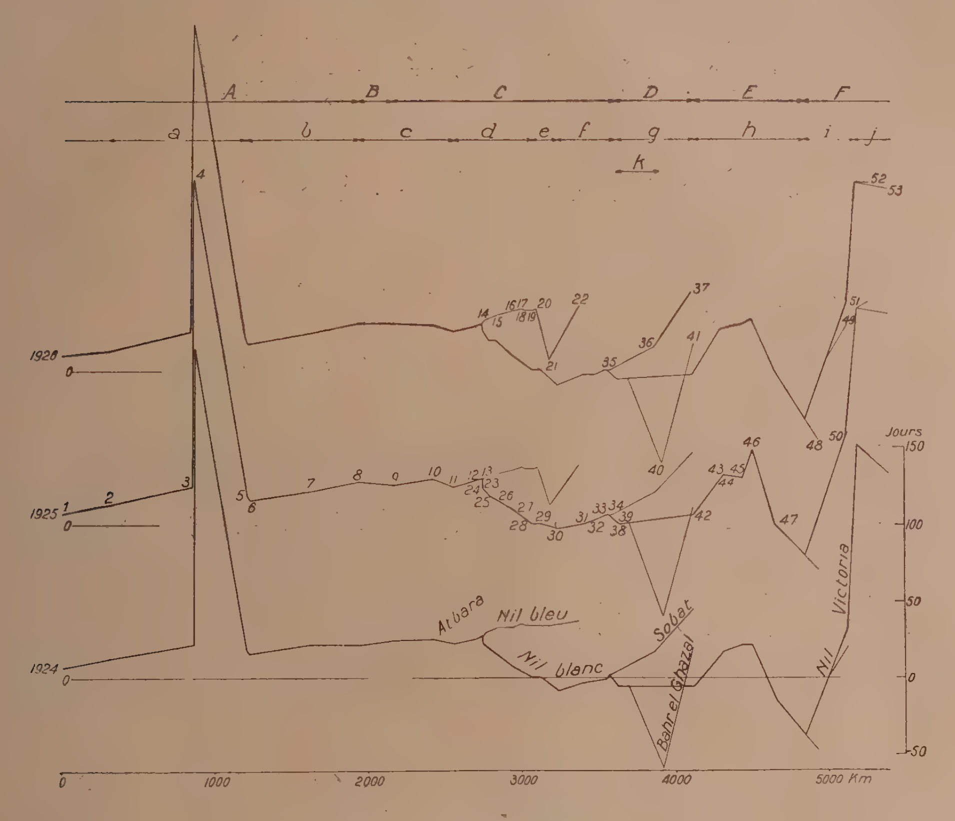
Les données utilisées pour cette étude proviennent de *The Nile Basin* de H. E. Hurst et P. Phillips. Les moyennes mensuelles de 53 stations y sont suffisamment continues pour qu'il ait été possible d'en extraire la composante annuelle. La méthode de calcul appliquée est celle de M. H. Labrouste et la combinaison multiple employée est $S_1\, S_2\, Z_2\, Z_3(s_1)_{12\,2}$. La composante dégagée pour les années 1924, 1925 et 1926 a une amplitude très régulière. Elle atteint, suivant les stations, de 71 à 99 pour 100 de la variation totale des niveaux mensuels entre Tonga et El Leisi. Dans la région montagneuse équatoriale elle est plus faible et atteint de 17 à 40 pour 100 seulement. Cet affaiblissement indique que le Nil près de ses sources est plus sensible aux variations de la pluie, tandis qu'en aval l'action des emmagasinements efface les pointes de ruissellement.

La phase réalisée aux différentes stations est représentée sur la figure. On y distingue l'existence de cinq régimes différents qui sont, d'aval en amont : A régime d'écoulement dans un canal. B régime influencé par les pluies locales. C régime influencé par l'Atbara, le Nil blanc et le Sobat.

---

[1] Séance du 7 novembre 1938.

D régime des marais. E régime influencé par les petits affluents. F régime



Les numéros des stations correspondent à ceux des profils Entre parenthèses la phase (exprimée en jours) réalisée en juillet 1924.

1, El Leïsi (6); 2, Asyut (12); 3, Assouan (21); 4, Assouan-réservoir (214); 5, Wadi Halfa (18); 6, Seconde cataracte (15); 7, Aargo (21); 8, Merowe (21); 9, Abu Hamed (24); 10, Atbara (25); 11, Shendi (22); 12, Tamaniat (25); 13, Khartoum (27); 14, Soba (30); 15, Kamlin (33); 16, Wad Medani (33); 17, Hag Abdulla (35); 18, Wad el Haddad (34); 19, Sennar (34); 20, Makwar (34); 21, Singa (34); 22, Roseires (37); 23, Mogren (22); 24, Gordon's tree (23); 25, Gebel Aulia (18); 26, Geteina (15); 27, Dueim (6); 28, Rabak (0); 29, Jebelein (0); 30, Renk (—9); 31, Melut (—3); 32, Kodok (—2); 33, Malakal (—1); 34, Taufiqiya (2); 35, Hillet Doleib (2); 36, New Nasser (17); 37, Gambeïla (45); 38, Zeraf Mouth (—6); 39, Tonga (—6); 40, Meshra el Rek (—60); 41, Wau (20); 42, Ghaba Shambe (—6); 43, Bor (15); 44, Malek (17); 45, Mongalla (21); 46, Rejaf (21); 47, Nimule (—15); 48, Butiaba (—48); 49, Lali Pier (21); 50, Namasagali (31); 51, Jinja (152); 52, Entebbe (145); 53, Kisumu (133).

des grands lacs. Une autre caractéristique est que l'écoulement dans le lit principal est influencé d'une manière similaire par tous les affluents.

A chaque confluent se produit une avance de phase qui diminue progressivement aussi bien vers l'aval que vers l'amont. Les profils établis permettent ainsi de *délimiter* les parcours influencés par chacun des affluents et, aussi, par les barrages.

On peut distinguer, d'aval en amont : *a* influence du barrage d'Assouan ; *b* influence d'amont et des particularités du lit ; *c* influence de l'Atbara ; *d* influence du Nil bleu (jusqu'à Rabak sur le Nil blanc) ; *e* régime intermédiaire (entre Rabak et Renk) ; *f* influence du Sobat ; *g* influence de la plaine ; *h* influence des pluies locales et de l'Assour ; *i* influence d'amont ; *j* influence de propagation dans le lac Victoria ; *k* influence du Sobat sur le Bahr-el-Gazal.

L'apport de l'Atbara est d'un effet moins sensible que celui des autres affluents, car son flot paraît être approximativement en phase avec celui du Nil bleu. Le Bahr-el-Gazal a une individualité propre en amont des marais seulement (Meshra-el-Rek). La région des marais, aussi bien sur le Nil blanc que sur le Bahr-el-Gazal, se présente comme un réservoir empli par les eaux dérivées du Sobat et du Nil Victoria. La même influence, produite ici par des facteurs naturels, se retrouve provoquée par l'homme en amont des barrages. La pointe du graphique au droit d'Assouan est comparable à l'arrivée d'un grand affluent. La dépression créée sur le graphique du Nil bleu par le barrage de dérivation de Sennar s'explique par le fait que des quantités importantes d'eau sont soustraites en ce point au profit des irrigations de la Ghezira. Les profils discutés ici donnent deux situations, avant 1924 et après la mise en service du barrage, ce qui permet d'être affirmatif dans leur interprétation.

Enfin une remarque générale peut être faite concernant la rapidité de la propagation de la composante annuelle. Plus elle est grande, moins sont différentes les phases réalisées au même moment aux différentes stations. C'est le cas du Nil en aval de Khartoum. Par contre, dans les régions amont, où l'écoulement dans un lit va vite, mais où l'eau doit remplir de vastes réservoirs de lacs et de marais, la phase présente de grandes différences. La propagation de la composante annuelle s'y fait donc lentement.

On voit, en résumé, que toutes les particularités des profils de cette Note trouvent une explication en accord avec les conditions naturelles et qu'ils apportent une délimitation de chacune des influences.

OCÉANOGRAPHIE. — *Étude de l'influence des courants sur les dépôts marins.* Note [1] de M. **Léopold Berthois**, présentée par M. Lucien Cayeux.

De précédentes recherches sur les sédiments du Plateau continental celte et des mers d'Islande et du Nord [2] ont permis de montrer que les courants marins pouvaient modifier la composition minéralogique centésimale des assemblages de minéraux lourds.

J'ai cherché à compléter ces données en comparant les sédiments du Plateau continental celte et de la mer du Nord [3] à ceux de la Méditerranée occidentale [4].

Nos des Stations.	Analyse granulométrique. Φ_m.	E.	A_m.	$\frac{P}{p}$.
1.	2.	3.	4.	5.
Plateau continental celte et mer du Nord [2].				
803....	0,178	1,297	—0,8	24,4
806....	1,134	1,37	—0,8	40
866....	0,134	1,231	—1	52,6
867....	0,162	1,30	—0,6	19,7
869....	0,145	1,20	—0,6	66,5
872....	0,144	1,177	—1,1	123
874....	0,175	1,098	+1,6	20
Méditerranée occidentale [3].				
301....	0,149	1,60	—0,5	910
302....	0,168	1,59	—0,3	784
303....	0,122	1,30	—0,3	230
304....	0,149	1,31	—0,7	785
305....	0,900	1,38	+0,5	700
308....	0,131	1,41	—0,6	440
310....	0,824	1,51	+0,2	564
Méditerranée occidentale (suite).				
318....	0,695	1,76	+0,6	599
319....	0,593	1,70	—0,3	259
320....	0,669	1,64	—0,4	380
325....	0,640	1,81	+0,4	2068
326....	0,611	1,66	—0,5	1235
336....	0,704	1,66	+0,7	1525
339....	0,175	1,38	+0,7	510
346....	0,138	1,42	—0,6	317
348....	0,095	1,43	—0,4	440
354....	0,621	1,56	—0,6	815
359....	0,684	1,73	—0,5	540
362....	0,155	1,57	—0,5	2141
371....	0,152	1,56	—0,6	310
378....	0,755	1,65	+0,4	317
383....	0,147	1,48	—0,8	442

Φ_m diamètre moyen des grains; E écart moyen caractérise le degré de perfection du classement. La valeur minimum de E est égale à I; A_m indice d'asymétrie positif ou négatif suivant que le classement est moins sélectif pour les grains de diamètre inférieur à la moyenne que pour les grains de diamètre supérieur ou inversement [5]; P/*p* rapports des poids du plus gros et du plus petit minéral lourd transparent de chaque échantillon.

---

[1] Séance du 7 novembre 1938.

[2] L. Berthois et J. Furnestin, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 1876.

[3] Sédiments dragués par le *Président T. Tissier* en 1936, communiqués par M. J. Furnestin.

[4] Sédiments dragués par le *Pourquoi Pas ?* en 1923, communiqués par M. P.-A. Dangeard.

[5] P. Macar, *Ann. Soc. Géol. de Belgique*, 58, n° 5, 1935, p. 160.

L'analyse granulométrique des sédiments non décalcifiés a été effectuée en classant les éléments par tamisage et comptage au microscope suivant les dimensions en millimètres : 1,651 ; 1,168 ; 0,833 ; 0,589 ; 0,417 ; 0,295 ; 0,208 ; 0,147 ; 0,104 ; 0,074 ; 0,052 ; 0,037.

Les indices ont été calculés par la méthode de Wentworth (6), mais en utilisant les modifications préconisées par P. Macar (7).

Discussion des résultats. — Les sédiments étudiés du Plateau continental celte et de la mer du Nord possèdent des grains dont les diamètres moyens sont très voisins ($0^{mm},134$ à $0^{mm},178$).

Aux stations 874, 872, 869 les écarts moyens qui varient de 1,098 à 1,20 indiquent un classement remarquable.

Le classement est moins parfait pour les quatre autres échantillons, cependant l'écart moyen est encore faible (1,231 à 1,37).

Les rapports des poids extrêmes des minéraux lourds sont compris entre 19,7 et 66,5 sauf pour la st. 872 où $P/p = 123$. Le classement des minéraux lourds est donc en général bien réalisé.

Les sédiments de la Méditerranée occidentale montrent de grandes variations du diamètre moyen des grains ($0^{mm},095$ st. 348) à ($0^{mm},900$ st. 305).

Les écarts moyens ne possèdent de valeur inférieure à 1,37 que dans les stations 303 et 304 situées au large de Carthagène et Alicante ; dans les 20 autres stations les valeurs de E sont comprises entre 1,38 et 1,81, et parmi celles-ci 14 possèdent des écarts moyens supérieurs à 1,50 qui indiquent que les grains sont presque dépourvus de classement.

Les rapports des poids extrêmes des minéraux lourds sont souvent considérables ; dans 16 stations, ils sont supérieurs à 400. Il n'existe donc aucune sélection des minéraux lourds.

Conclusions. — Sur le Plateau continental celte et en Mer du Nord où les courants sont nombreux et souvent violents, les grains de P. S. inférieurs à 2,90 sont souvent bien calibrés et parfois remarquablement classés.

Les minéraux lourds portent aussi la marque de cette sélection.

Par contre, en Méditerranée occidentale où les courants sont beaucoup

---

(6) *Bull. Géol. Soc. of Amer.*, 40, 1929, p. 771-790.

(7) *Ann. Soc. Géol. de Belgique*, 58, I, 1934, p. 22-38.

Les longitudes, latitudes et profondeurs des stations ont été indiquées :

1° L. Berthois et J. Furnestin, *loc. cit.*

2° L. Dangeard, *Ann. de l'Inst. Océan.*, 6, fasc. 1, 1928, p. 293, 23 fig.

moins nombreux, les grains de P. S. inférieurs à 2,90 sont mal calibrés et le plus souvent dépourvus de classement.

Les minéraux lourds ne présentent aucune trace de sélection.

Mais le classement constaté dans les sables du Plateau continental celte et de la Mer du Nord ne peut s'effectuer sans entraîner une modification de la composition minéralogique centésimale du sédiment et par conséquent, il ne me semble pas possible d'attribuer à celle-ci la valeur que lui confèrent MM. Edelman ([8]) et Baak ([9]) dans leurs recherches.

BOTANIQUE. — *Sur les pyrénoïdes des Algues.*
Note de M. **Marius Chadefaud**, présentée par M. Alexandre Guilliermond.

Selon les figures publiées par Zimmermann (1924), le pyrénoïde des *Prasinocladus* se compose des parties suivantes : *a*. un système de deux *centrioles pyrénoïdiens*, granules sidérophiles à aspect de centrosomes, réunis entre eux par une desmose; *b*. une masse sphérique chromophobe (peu sidérophile) suspendue à l'un de ces centrioles; *c*. une masse chromophile (très sidérophile) en forme de ménisque à bords minces, enveloppant la masse chromophobe du côté opposé au centriole; *d*. une enveloppe amylacée, également en forme de ménisque, enveloppant à son tour la masse chromophile. La masse chromophobe correspond à ce que j'ai désigné dans des publications antérieures (1935) sous le nom de *pyrénophore*, et la masse chromophile à ce que j'appelle dans les mêmes publications le système des *pyrénosomes*, constituant la partie essentielle du pyrénoïde, généralement seule reconnue par les auteurs.

Mes observations me permettent aujourd'hui d'affirmer que les mêmes parties, et en particulier les centrioles pyrénoïdiens, se retrouvent chez des formes phylogénétiquement très différentes les unes des autres, ce qui peut permettre de penser qu'on les observera un jour chez toutes les espèces.

Chez *Anadyomene stellata*, le centriole est extrêmement net. Il m'a paru unique, sans desmose. Il est logé dans l'un des pôles de la masse sphérique chromophobe. La masse chromophile, en forme de ménisque très épais au centre, enveloppe la partie chromophobe du côté opposé; elle est formée

---

([8]) *Petrologische provincies in het Nederlandsche Kivatair* (*Thèse*, Amsterdam, 1933, 104 p., 8 fig.).

([9]) *Regional petrology of the Southern North Sea* (*Thèse*, Wageningen, 1936, 127 p., 8 fig., 1 carte hors texte).

de deux pyrénosomes plan convexes, accolés par leurs faces planes. Le tout est enveloppé dans une épaisse coque amylacée bivalve.

Chez certains *Stigeoclonium*, les pyrénoïdes semblent avoir à peu près la même structure que chez les *Anadyomene*.

Chez *Caulerpa racemosa*, où la coque amylacée de chaque pyrénoïde a l'aspect d'un flacon à goulot très étroit intérieurement et à cavité ventrale sphéro-conique, un centriole peut parfois être distingué dans l'orifice du goulot. Il est relié, par un tractus logé dans la lumière du goulot, à la masse chromophobe, qui occupe la partie conique de la cavité ventrale, tandis que la masse chromophile, globuleuse, en remplit la partie sphérique. Il y a parfois deux goulots diamétralement opposés; il y a alors deux masses chromophobes, deux tractus et deux centrioles.

Chez *Eremosphæra viridis*, la coque amylacée est extrêmement épaisse, tandis que le pyrénoïde lui-même est très petit. Il se compose d'une masse chromophobe, dans laquelle sont logées des masses chromophiles, généralement au nombre de deux, mais pas toujours bien distinctes l'une de l'autre. De très fins tractus, d'ordinaire deux, partent du pyrénoïde, traversent la coque d'amidon, et aboutissent, sur la surface externe de celle-ci, chacun à un centriole très sidérophile, facile à voir. Un fait important est que centriole et tractus paraissent pouvoir se multiplier par division : on trouve en effet assez souvent des centrioles et des tractus géminés. De plus, il peut y avoir plusieurs pyrénoïdes dans la même enveloppe d'amidon, et il semble bien que cela puisse résulter de divisions de l'unique pyrénoïde initial.

Enfin, chez les Phéophycées, dont les pyrénoïdes ont cependant un aspect bien différent de ceux des Algues vertes, puisqu'ils sont dépourvus de coque amylacée, et suspendus aux chromatophores, au lieu d'être inclus dans ceux-ci, les mêmes constituants se retrouvent encore. Chez *Ectocarpus siliculosus*, M. Knight (1929) avait déjà observé que le pyrénoïde proprement dit est rattaché par un cordon plasmatique à une zone différenciée du corps du chromatophore, où se trouve un grain sidérophile entouré d'une zone claire. D'après les figures de cet auteur, le pyrénoïde proprement dit paraît se composer d'un ménisque chromophile entourant une masse chromophobe, et le cordon plasmatique serait le lien réunissant cette masse au centriole, représenté par le grain sidérophile. Chez *Ectocarpus confervoides*, j'ai pareillement observé que le pyrénoïde proprement dit se compose d'un ménisque chromophile coiffant une masse chromophobe, laquelle se rattache à un point du chromatophore où l'on distingue parfois un centriole parfois distinct.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur divers aspects de la dépense azotée dans l'occlusion intestinale expérimentale chez le chien.* Note de MM. **René Fontaine**, **Raymond Guillemet**, **Paul Mandel** et **Pius Branzeu**, présentée par M. Richard Fosse.

Dans les nombreuses recherches relatives à l'occlusion intestinale expérimentale par obstruction mécanique du grêle, les essais entrepris pour déceler la présence de substances toxiques n'ont pas abouti ([1]). D'autre part ni la mise en évidence de diverses formes de protides dégradés, ni l'abaissement de la chlorémie, pas plus que l'accroissement de l'urémie, ne semblent expliquer dans la plupart des cas la mort des animaux en quelques jours.

Dans le but de tirer indirectement quelques indications quant à la nature et au mécanisme des phénomènes précédant la mort par occlusion pure ([2]), nous avons entrepris une étude comparative de l'ensemble de l'excrétion azotée avant et après obstruction de l'intestin, soit en amenant les sujets en expérience au minimum de leur dépense azotée endogène ([3]), soit en les maintenant au jeûne complet. Nous avons paré à toute déshydratation du milieu intérieur par ingestion ou injection d'eau salée.

Les obstructions ont été pratiquées à la partie terminale de l'iléon, à une vingtaine de centimètres de la valvule de Bauhin, en évitant toute strangulation, par section de l'intestin entre deux clamps et enfouissement des deux bouts; l'autopsie a confirmé dans tous les cas l'absence de péritonite et de lésion pariétale de l'intestin. Le liquide d'épanchement intrapéritonéal que nous avons pu parfois recueillir contenait d'ailleurs des quantités de chlore et de corps azotés voisines de celles que renferme le sérum sanguin.

Dans ces conditions, nous avons assisté à *une augmentation de la dépense azotée endogène globale qui prend une valeur double, voire triple de la valeur normale*. La même constatation a été faite au cours du jeûne hydrique, mais elle est moins apparente dans ce cas en raison de la valeur relative importante et constante de la dépense azotée servant à la couverture des besoins énergétiques. Si l'on examine les divers postes de l'excrétion azotée,

---

([1]) J. Bottin, *Revue belge des Sciences médicales*, 4, 1932, p. 1-75. Abondante bibliographie des travaux antérieurs.

([2]) En l'absence de toute péritonite.

([3]) Suivant la technique appliquée sur une grande échelle par E. F. Terroine et ses élèves. Consulter notamment *Bull. Soc. Chim. biol.*, 18, 1936, p. 665-686.

on s'aperçoit que les proportions relatives des différents représentants du catabolisme des protides (urée, ammoniac et acides animés) n'ont pas varié : *le coefficient d'oxydation protidique est resté le même*. En ce qui concerne la créatine, si l'on excepte quelques anomalies immédiatement postopératoires, les quantités trouvées dans l'urine restent sensiblement ce qu'elles étaient avant l'occlusion; l'élimination de la créatinine n'a pas varié.

Il n'en va pas ainsi de l'excrétion des purines et de leurs dérivés : alors que l'azote de l'ensemble des purines augmente davantage, proportionnellement, que l'azote total urinaire, l'azote allantoïque ([4]) conserve sa valeur préopératoire ou même baisse, *le coefficient d'oxydation purique étant de ce fait notablement diminué*. Une analyse des constituants puriques ([5]) nous a montré qu'à côté des bases xantiques l'urine des chiens opérés renferme *beaucoup plus d'adénine* ([6]) que l'urine normale : jusqu'à 15 et 25 pour 100 des purines totales. En ce qui concerne la guanine il est difficile de conclure. Par contre, nous avons trouvé de notables quantités *d'acide urique*, en particulier dans l'urine des 60 heures qui ont suivi l'occlusion chez un jeune chien.

Dans le but d'examiner l'effet des aminopurines sur les animaux normaux, nous avons administré à des chiens de 10^{kg}, jusqu'à 500^{mg} d'adénine ou de guanine en 24 heures, par voie intra-veineuse ou sous-cutanée. L'élimination urinaire de l'ensemble des bases du groupe de la guanine (guanine, oxyadénine, épiguanine, etc.) n'est augmentée que de manière inconstante, ainsi que celle de l'acide urique. L'accroissement plus fréquent de l'excrétion d'adénine est loin d'atteindre les taux observés dans les cas d'occlusion. Par ailleurs l'excrétion de l'allantoïne n'est pas changée, l'azote purique total est quelquefois augmenté et l'azote total urinaire n'est pas ou presque pas influencé.

D'autre part, nous avons également administré les mêmes doses d'adénine à un chien après obstruction intestinale et avons assisté à une augmentation de *l'élimination d'adénine et d'acide urique beaucoup plus grande que chez les animaux normaux* soumis au même traitement.

Parmi les hypothèses que suggère l'ensemble de ces faits expérimentaux, on pourrait supposer qu'interviennent des actions singulières (bactériennes

---

([4]) Dosé par la méthode de Fosse.

([5]) Les résultats complets de nos essais paraîtront dans un autre Recueil. C'est l'examen du rapport azoté/cuivre dans le précipité cuivreux de récupération des bases puriques qui nous a amenés à entreprendre une analyse plus détaillée.

([6]) Dosée par précipitation picrique.

ou autres) dans la décomposition des cellules de desquamatiou de la paroi intestinale, mais cela est peu probable car l'abondant liquide de vomissement des animaux ne contient que des quantités de purines totales et d'aminopurines négligeables à côté de celles que renferme l'urine. Nous sommes plutôt enclins à admettre une déviation du catabolisme des nucléoprotéides de l'organisme, résidant en une incapacité partielle de désamination et d'oxydation, le nucléotide libérant une aminopurine au lieu d'une base xanthique, alors que l'acide urique provenant de ces dernières n'est que difficilement transformé en allantoine. Et ceci ne serait d'ailleurs nullement en désaccord avec la production initiale de substances toxiques, véritables causes du phénomène. Nos recherches continuent.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action du zinc sur les effets de la testostérone et des prolans*. Note [1] de MM. **Ach. Urbain**, **R. Cahen**, Mlle **M. A. Pasquier** et M. **J. Nouvel**, présentée par M. Charles Achard.

L'un de nous [2] a montré que le zinc est susceptible à dose convenable de renforcer l'action œstrogène de la folliculine chez la rate ovariectomisée. On pouvait se demander si le zinc était susceptible de produire un tel effet vis-à-vis des autres hormones.

La présente Note a pour objet l'étude de l'action modificatrice du zinc, d'une part vis-à-vis des prolans sur le rat mâle castré, d'autre part vis-à-vis des prolans sur le rat mâle et femelle impubères.

1. *Action modificatrice du zinc vis-à-vis de la testostérone.* — Les essais ont été réalisés sur 18 séries comprenant 72 rats mâles castrés avant maturité sexuelle.

Pour chacune des expériences les rats de même souche étaient divisés en trois lots. Le premier servait de lot témoin, le deuxième recevait par voie hypodermique une solution huileuse de propionate de testostérone à des doses variant de 16^{γ} à 80^{γ} par 100^{g}, administrées en quatre jours. Au troisième lot on ajoutait une quantité de zinc (sous forme de sulfate) de $0^{mg},60$ à 6^{mg} pour 100^{g} et en quatre jours.

Deux jours après la dernière injection, c'est-à-dire le sixième jour de l'expérience, les rats étaient sacrifiés et l'activité masculinisante du propionate de testostérone était évaluée par pesée à la microbalance de l'ensemble vésicules séminales et prostate, préalablement disséqué et fixé

(1) Séance du 7 novembre 1938.

(2) Raymond Cahen et Mme Andrée Tronchon, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1409.

au Bouin pendant 24 heures, technique bien éprouvée au laboratoire ([3]).

Les expériences ont montré que, pour une dose de 16$^{\gamma}$, l'addition de 3^{mg} de zinc augmente de 60 pour 100 l'effet de la testostérone, pour 40$^{\gamma}$ l'addition de 3^{mg} de zinc renforce de 115 pour 100 l'activité de l'hormone employée seule. L'addition à 80$^{\gamma}$ de 0^{mg},60, 0^{mg},64, 0^{mg},916 de zinc, n'exerce qu'une modification peu appréciable. Au contraire l'addition de 6^{mg} de zinc à cette même dose de propionate de testostérone en renforce l'effet de 20 pour 100.

2. *Action modificatrice du zinc vis-à-vis des prolans.* — En 1934 Maxwell ([4]) avait observé que le zinc renforce l'activité gonadotrope d'un extrait préhypophysaire et des produits retirés de l'urine de femme enceinte. Nous avons repris ces expériences avec un prolan pur en utilisant des techniques très sensibles sur le rat impubère mâle et femelle.

a. Action sur le rat mâle impubère. — Les expériences ont été réalisées sur 50 rats mâles âgés de 21 jours, répartis en 11 séries de même souche.

Comme précédemment, l'action de l'association prolan + sel de zinc a été mesurée par l'accroissement du poids de la prostate et des vésicules séminales comparativement au poids de ces mêmes organes chez des animaux ayant reçu du prolan seulement, ou n'ayant rien reçu du tout.

Les résultats sont les suivants :

Le prolan, à la dose de 75^{mg}, additionné de 13^{mg},50 de zinc, manifeste une activité accrue de 55 pour 100 par rapport au prolan injecté seul. Une même dose de zinc utilisée avec des doses supérieures de prolan (90^{mg}, 105^{mg}) ne modifie pas l'activité de ce produit.

b. Action chez le rat femelle impubère. — L'action du prolan sur les femelles impubères a été mesurée suivant un test plus sensible, l'accroissement de poids de l'utérus ([5]).

Les essais effectués sur 14 séries comprenant 56 animaux ont montré qu'il faut ajouter 13^{mg},50 de zinc à une dose de 7^{mg},50 de prolan pour produire une augmentation de l'effet du prolan. Les doses de zinc de 1^{mg},35, 2^{mg},7, 4^{mg},05 sont sans effet sur une même dose (7^{mg},5) de prolan.

Conclusions. — 1° Le zinc renforce l'activité gonadotrope de la testostérone et du prolan chez le rat à condition d'être associé à ces produits dans une certaine proportion.

([3]) V. Korenchewsky, *Biochem. Jour.*, **26**, 1922, p. 1300; R. Cahen, *Bull. Sc. Pharm.*, **43**, 1936, p. 24.

([4]) *Amer. Journ. Physiol.*, **110**, 1934, p. 458.

([5]) R. Cahen et P. Ardoint, *C. R. Soc. Biol.*, **123**, 1936, p. 547.

2° Cet effet synergique du zinc vis-à-vis des hormones sexuelles rappelle l'action des ions métalliques dans les phénomènes diastasiques.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude physicochimique de l'élimination urinaire chez un diabétique dans le fractionnement nycthéméral.* Note de MM. **Jules Chaussin** et **Léon Lescœur**, présentée par M. Charles Achard.

Le sujet M, en traitement à l'Hôpital militaire de Vichy, est soumis au régime alimentaire spécial des diabétiques, sans limitation de quantité.

Dans le nycthémère examiné, les éliminations urinaires émises selon les appels naturels ont été au nombre de huit. Pour les débits des 24 heures, on a trouvé, V 2005^{cm^3}, urée $28^g,25$, chlorures $13^g,91$, glucose $100^g,78$. L'examen du sang a donné R. A. $42^g,5$, glycémie $2^g,37$, urée $0^g,58$.

Pour chacune des éliminations élémentaires du fractionnement nycthéméral on a établi les débits de l'urée, des chlorures, du glucose et du débit moléculaire $V\Delta$ exprimé en millimolécules.

On a calculé les valeurs δu, δcl et δgl au moyen de la formule de Raoult, ce qui a permis d'obtenir $V[\Delta-(\delta cl+\delta gl)]$ débit des molécules élaborées.

On a calculé également les valeurs $\delta u/\Delta$, $\delta cl/\Delta$, $\delta gl/\Delta$ fixant les rapports des pressions osmotiques de l'urée, des chlorures et du glucose à la pression osmotique globale de l'urine.

Voici la représentation graphique des résultats :

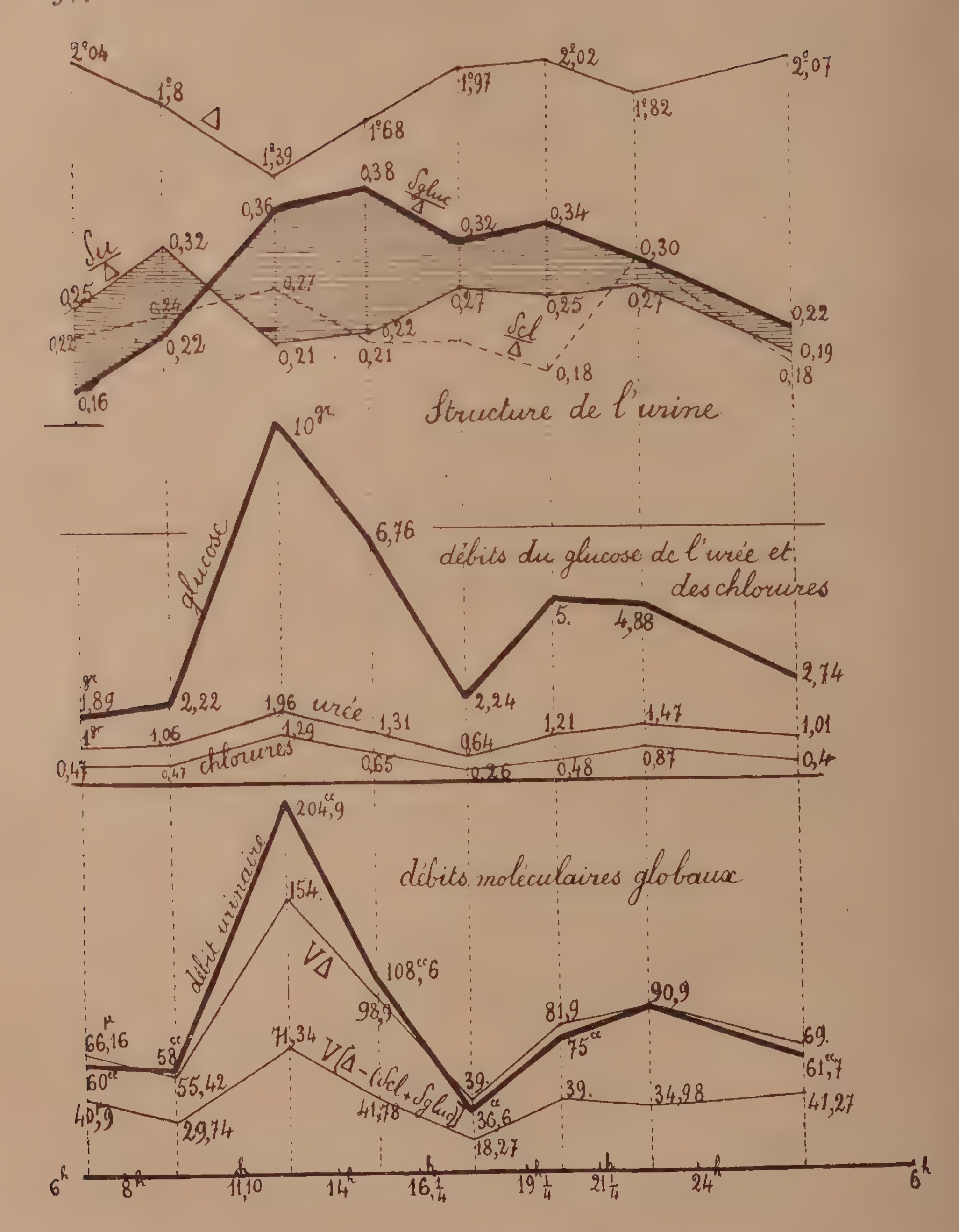
Les travaux antérieurs de l'un de nous ([1]) ont établi dans des conditions déterminées, les caractères généraux des éliminations successives, au cours du nycthémère chez l'homme normal.

Examinons comment, chez le diabétique M, ces caractéristiques se trouvent modifiées par l'entrée en jeu dans l'élimination urinaire d'une masse importante de glucose.

Débits. — Le parallélisme constaté chez l'homme normal entre les débits aqueux V, moléculaires global $V\Delta$ et celui des molécules élaborées $V(\Delta-\delta cl)$, est maintenu chez le diabétique, où $V(\Delta-\delta cl)$ est remplacé par $V[\Delta-(\delta cl+\delta gl)]$. (Partie inférieure du graphique ci-après.)

Dans le détail, les variations du débit du glucose témoignent d'une relation étroite avec celles du débit aqueux; pour les débits de l'urée et

([1]) *Comptes rendus*, **203**, 1936, p. 273, et **207**, 1938, p. 90.


Structure de l'urine
débits du glucose de l'urée et des chlorures
débits moléculaires globaux
glucose
urée
chlorures
débit urinaire
VΔ
V(Δ-(Scl+Sgluc))
Δ
Sgluc/Δ
Su/Δ
Scl/Δ
6h 8h 11,10 14h 16 1/4 19 1/4 21 1/4 24h 6h

des chlorures, la relation avec les débits aqueux est encore esquissée mais moins serrée; les maxima correspondent aux périodes qui suivent les repas, celui qui suit le repas de 11^{h} est le plus accusé.

Concentrations relatives. — Le jeu des concentrations relatives $\delta u/\Delta$ $\delta cl/\Delta$ $\delta gl/\Delta$ témoigne dans leurs variations successives d'une perturbation profonde dans la structure nycthémérale de l'urine, relativement à celui qui se manifeste entre l'urée et les chlorures chez l'homme normal.

Les variations de la pression osmotique relative du glucose qui est la substance dominante dans l'urine de ce diabétique ont lieu en sens inverse de celles de la pression osmotique de l'urée (partie supérieure du graphique).

Chez le glucosique M le Δ cryoscopique est élevé (voisin de — 2°); le pouvoir de concentration du rein reste bon et permet d'éliminer 100^{g} de glucose en surcroît sans polyurie excessive (2005$^{cm^3}$), mais en raison de l'importance dominante que prend le glucose dans la structure de l'urine, on peut penser que vu les concentrations globales élevées, il puisse se produire une gêne dans l'élimination de l'urée. Le taux de l'urée dans le sang atteint dans le cas présent 0,58 (urémie légère), le débit de l'urée des 24 heures étant 28^{g},25 alors que chez un autre diabétique à 30^{g} de sucre seulement, et 39^{g} d'urée, l'urée dans le sang n'est que 0^{g},35.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Contribution à la connaissance de l'élastoïdine.* Note de MM. **Rudolf Engeland** et **André Bastian**, présentée par M. Paul Langevin.

A plusieurs reprises l'élastoïdine a été l'objet de recherches d'ordre physique et chimique. Le raccourcissement thermique attira notre attention toute particulière. Nous avons essayé de nous faire une représentation des détails de structure de cette intéressante substance. Nous avons commencé par une expérience préliminaire concernant la répartition des acides monoaminés qui se formeraient lors de son hydrolyse acide. Nous avons chauffé à ébullition 130^{g} d'élastoïdine [1] avec 200^{g} d'acide sulfurique concentré et 600^{g} d'eau pendant 66 heures dans un bain d'huile. Nous nous sommes servis du procédé Brazier pour isoler les sels de cuivre de l'hydrolysat. Après les avoir réduits à l'état de poudre, nous les avons soumis à un processus de dessiccation particulièrement soigneux sous le vide sulfurique. Puis on a procédé à l'extraction du mélange des sels de cuivre à l'aide de l'alcool méthylique absolu dans un appareil de Soxhlet. Une

---

(1) Elastoïdine préparée à partir de *Carcharias Glaucus*, au Laboratoire de M. Fauré-Frémiet (Collège de France).

portion importante entra en dissolution et une masse cristalline, en forme de chou-fleur, extrêmement volumineuse, s'en sépara.

Après une première recristallisation de ces cristaux, on traita le produit à l'hydrogène sulfuré, et l'on en sépara les différents composants. C'est dans ce mélange qu'il a été possible de faire l'identification des acides aminés suivants : glycocolle, alanine, sérine et oxyproline. Cette identification fut faite par l'analyse des sels de cuivre et des acides aminés libres. Pour l'identification de l'oxyproline on s'est aussi servi de l'analyse spectrale de Laue aux rayons X. Le spectre de la substance étudiée était identique à celui de la substance témoin. Nous avons constaté qu'une partie importante des corps obtenus par cristallisation était représentée par un hydrate de carbone azoté. Ce corps ne donna pas la composition d'un hexose, mais d'un heptose, avec les réactions d'une cétose. On doit donc le considérer comme étant un amino-héxose méthylé $C^7H^{15}NO^5$. La méthylation de la substance fut possible au moyen de $(CH^3)^2SO^4$. Le produit obtenu ne donna qu'un aurate chloré résineux. Nous avons trouvé de plus un acide aminé non encore décrit, qui, d'après sa composition et ses qualités, nous paraît être l'acide dioxy-diamino-valérianique. Nous avons d'ailleurs pu isoler cette substance par un autre procédé, adapté aux qualités de celle-ci, en nous servant d'acide phosphotungstique.

Si l'on précipite un hydrolysat d'élastoïdine avec une solution d'acide phosphotungstique, de la manière habituelle, et si l'on sépare tout de suite le précipité du filtrat et qu'on laisse reposer celui-ci pendant deux jours à température basse, il se forme un nouveau précipité cristallin. C'est ce précipité qui nous a permis d'isoler la substance à deux reprises avec un rendement d'environ 1 pour 100 de la substance initiale. L'existence d'une dioxy-ornithine était à prévoir, car dans l'extrait du muscle on trouve la bétaïne correspondante, la *myokynine*.

C'est d'ailleurs en méthylant à fond, que nous avons obtenu cette bétaïne, correspondant par sa composition à cette intéressante substance de l'extrait musculaire. Nous avons analysé son aurate chloré; son point de fusion était de 8° trop élevé; mais on pouvait à peine s'attendre à une concordance des qualités physiques, étant donné que la substance peut se présenter sous plusieurs formes de stéréoisomères, dont probablement quatre corps optiquement actifs. Les expériences dont nous publions aujourd'hui les résultats datent déjà de plus d'un an. Notre intention était d'utiliser ultérieurement la dégradation enzymatique pour isoler les produits de décomposition, mais nous avons rencontré des difficultés inattendues. L'élastoïdine raccourcie à la chaleur se dissout très rapidement dans la pepsine chlorhydrique, mais sa solution résiste fortement à l'action de la trypsine, tandis que la tyrosine s'en sépare très rapidement, apparemment en deux phases. Le liquide surnageant donne encore une

réaction du biuret très marquée après six mois d'action enzymatique; cette réaction devient de plus en plus faible avec le temps.

Nous publions aujourd'hui les résultats essentiels, espérant que nous aurons la possibilité de poursuivre ces recherches.

M. Charbonnière a obtenu les diagrammes de Debye-Scherrer, M. Schwartzkopf a fait quelques-unes des analyses élémentaires nécessaires.

BIOCHIMIE COMPARÉE. — *Sur les phosphatases du système osseux des Poissons (Sélaciens et Téléostéens).* Note de M. **Jean Roche** et Mlle **Erica Bullinger**, présentée par M. Paul Portier.

Un remarquable ensemble de recherches, poursuivies par Robison et ses élèves, a démontré l'existence d'une phosphatase (phosphomonoestérase A_1 de la classification de Folley et Kay) dans le squelette des Mammifères et des Oiseaux et le rôle important joué par cet enzyme dans l'ossification. Il n'est pas possible d'étendre sans contrôle préalable les résultats de ces travaux aux Poissons, dont le système osseux présente de nombreuses particularités (os dermiques et squelette cartilagineux des Sélaciens, écailles des Téléostéens). L'aptitude des vertèbres des Poissons à hydrolyser les glycérophosphates, mise en évidence par Bodansky, M. R. et H. Bakwin (1), ne saurait constituer à cet égard une base de discussion suffisante; nous avons essayé, pour notre part, d'en établir une dans des recherches que cette Note a pour but d'exposer.

Nous avons étudié les caractères de la phosphatase contenue dans les organes osseux des Poissons, tant Sélaciens que Téléostéens, et sa répartition dans le squelette, espérant préciser sa participation éventuelle aux processus de calcification. Il suffit, pour faire ressortir l'intérêt de ce problème de biochimie comparée, de rappeler que, chez les Sélaciens, l'endosquelette est constitué par des pièces cartilagineuses pouvant présenter un revêtement osseux, tandis que l'exosquelette est calcifié (dentinoïde).

Nos expériences ont porté sur quatre espèces de Sélaciens, *Carcharias glaucus* (L.), *Lamna cornubica* (L.), *Scyllorhinus stellaris* (L.) et *Torpedo marmorata* (Risso), et sur sept espèces de Téléostéens, *Arnoglossus laterna* (Artedi), *Congorius vulgaris* (L.), *Labrus berggylta* (Ascanius), *Lophius piscatorius* (L.), *Merluccius merluccius*, *Microchirus variegatus* (Donovan) et *Trigla gurnardus* (L.) (2). Leurs principaux résultats peuvent être ainsi résumés :

---

(1) O. Bodansky, M. R. Bakwin et H. Bakwin, *J. Biol. Chem.*, 94, 1931, p. 551-560.

(2) Tous les animaux étudiés avaient dépassé les premiers stades de développement.

I. Les os, les dents et les écailles des Sélaciens et des Téléostéens étudiés contiennent tous une même phosphatase, identique par ailleurs à celle du squelette des Mammifères et des Oiseaux. Cette phosphomonoestérase A_1 est caractérisée par un pH optimum d'action à 9,0-9,2 et par un pouvoir hydrolytique plus marqué sur les β que sur les α glycérophosphates; elle est en outre activée par les sels de magnésium (SO^4Mg) à une concentration optima en ceux-ci égale à M/500-M/1000.

II. La phosphatase est présente dans tous les organes osseux des Poissons à un taux beaucoup plus élevé que dans les muscles. Sa répartition dans l'exo- ou l'endosquelette n'est pas uniforme, les dents et les écailles étant toujours beaucoup plus riches en enzyme que les os. Ce fait doit, sans doute, être rattaché à la plus grande intensité des processus de croissance dans les premiers de ces organes. Les dents des Sélaciens sont en effet le siège d'une activité phosphatasique d'autant plus forte qu'elles sont plus jeunes, les ébauches non calcifiées des premières rangées pouvant être à cet égard cent fois plus actives que les dents les plus anciennes.

III. Les parties cartilagineuses des os des Sélaciens (cartilage de Meckel) sont pratiquement dépourvues de pouvoir phosphoestérasique, tandis que leurs parties calcifiées (revêtement externe du maxillaire inférieur) hydrolysent très énergiquement les esters phosphoriques.

IV. La peau des Poissons n'est riche en enzyme que si des écailles y sont implantées. Dans le cas contraire (Congre, Torpille), elle n'en contient que des traces.

Ces faits permettent de considérer la phosphatase (phosphomonoestérase A_1) comme l'un des éléments essentiels du mécanisme présidant à la calcification de l'exo- et de l'endosquelette des Poissons, tant Sélaciens que Téléostéens. Il n'existe donc à cet égard aucune différence entre l'ossification des Poissons et celle des Mammifères ou des Oiseaux. La permanence du squelette cartilagineux chez les Sélaciens ne saurait, dans la mesure où il convient de la rattacher à l'activité enzymatique des os, être reliée à l'absence, mais seulement à la répartition de la phosphatase.

A 16^h l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h 15^m.

E. P.

Ils ont été récoltés pendant l'été de l'année 1938 au large de Concarneau et déterminés par M. R. Legendre. Ils constituent un ensemble d'espèces dont le squelette présente des caractères très différents (présence ou absence d'écailles, forme et degré de calcification de celles-ci).